



Trabajo final de grado

ESTUDIO DEL PROCESO FOTO-FENTON
CON DOSIFICACIÓN DE H_2O_2 PARA EL
TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
CON PARACETAMOL

Autor: Ricard Bellés I Canals

Director: Montserrat Pérez Moya

Departamento: DEQ

Convocatoria: Mayo 2018

RESUM

Els processos foto-Fenton es presenten com una bona alternativa als mètodes convencionals en el tractament d'aigües contaminades amb compostos farmacèutics.

S'ha utilitzat paracetamol com a contaminant, l'objectiu ha sigut tant el de degradar el paracetamol com el d'eliminar el carboni orgànic total.

El seguiment dels experiments s'ha realitzat amb HPLC pel contaminant, analitzador de TOC per les mesures de matèria orgànica i espectrofotometria pel H₂O₂ i el ferro.

Tant la demanda d'oxigen com el potencial redox (ambdues mesures online amb sensors) han sigut estudiades durant el procés foto-Fenton amb la finalitat de trobar una relació entre ells i la degradació de matèria orgànica, per poder automatitzar el procés d'addició de peròxid d'hidrogen amb l'objectiu d'estalviar costos i temps.

S'han estudiat diferents formes de dosificar el peròxid d'hidrogen durant els assaigs. Tant una addició puntual a l'inici de l'assaig com una dosificació forta als primers minuts sembla ser un requisit necessari si es vol aconseguir una bona mineralització.

Els resultats analitzats, mostren una relació entre l'eficiència de la reacció (TOC/H₂O₂) i l'oxigen dissolt.

RESUMEN

Los procesos foto-Fenton se presentan como una buena alternativa a los métodos convencionales en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos farmacéuticos. Se ha usado el paracetamol como contaminante, el objetivo ha sido tanto el de degradar el paracetamol como el de eliminar el carbono orgánico total.

El seguimiento de los experimentos se ha realizado con HPLC para el contaminante, analizador de TOC para las medidas de materia orgánica y espectrofotómetro para el H₂O₂ y el hierro.

Tanto la demanda de oxígeno como el potencial rédox (ambas medidas online con sensores) han sido estudiados durante el proceso foto-Fenton con el fin de encontrar una relación entre ellos y la degradación de materia orgánica, para poder automatizar el proceso de adición de peróxido de hidrógeno con el fin de ahorrar costes y tiempo.

Se han estudiado diferentes formas de dosificar el peróxido de hidrógeno durante los ensayos. Una adición puntual al inicio del ensayo como una dosificación fuerte en los primeros minutos parece ser un requisito necesario si se quiere conseguir una buena mineralización.

Los resultados analizados, muestran una relación entre la eficiencia de la reacción (TOC/H₂O₂) y el oxígeno disuelto.

ABSTRACT

Photo-Fenton processes are presented as a good alternative to conventional methods in the treatment of water contaminated with pharmaceutical compounds.

Paracetamol has been used as a contaminant, the aim has been to degrade paracetamol and eliminate total organic carbon.

Experiments have been followed with HPLC for the contaminant, the TOC analyser for the measurements of organic matter and the spectrophotometer for H₂O₂ and iron.

Both the oxygen demand and the redox potential (both online measurements with sensors) have been studied during the photo-Fenton process to find a relationship between them and the degradation of organic matter, to automate the process of hydrogen peroxide to reduce costs and time.

Different ways of dosing hydrogen peroxide during testing have been studied. A punctual addition at the beginning of the test as a strong dose in the first minutes seems to be a necessary requirement to achieve a good mineralization.

The results, that have been analysed, have shown a relationship between the efficiency of the reaction (TOC / H₂O₂) and dissolved oxygen.

ÍNDICE

| | |
|--|-----|
| RESUM..... | i |
| RESUMEN | ii |
| ABSTRACT | iii |
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 2 |
| 3. ESTADO DEL ARTE | 3 |
| 3.1. Procesos de oxidación avanzada (POAs) | 3 |
| 3.1.1. Reacción Fenton y foto-Fenton | 4 |
| 3.1.1.1. Influencia del pH..... | 5 |
| 3.1.2. Dosificación del H_2O_2 | 5 |
| 3.2. Paracetamol | 6 |
| 3.2.1. Toxicidad | 7 |
| 3.2.2. Características | 8 |
| 4. MÉTODOS ANALÍTICOS..... | 8 |
| 4.1. Carbono orgánico total (TOC) | 9 |
| 4.2. Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC)..... | 12 |
| 4.3. Espectrofotometría | 13 |
| 5. PUESTA EN MARCHA DE LA PLANTA PILOTO | 22 |
| 6. DISEÑO EXPERIMENTAL | 25 |
| 6.1. Diagrama de Gantt | 25 |
| 6.2. Diseño experimental | 26 |
| 6.3. Resultados de los experimentos | 30 |
| 6.3.1. Resultados ensayos preliminares..... | 30 |
| 6.3.1.1. Blancos en ausencia de Fe^{2+} | 31 |
| 6.3.1.2. Comparación reacción Fenton y foto-Fenton sin dosificación..... | 35 |
| 6.3.1.3. Comparación reacción foto-Fenton con y sin dosificación | 36 |
| 6.3.2. Ensayos foto-Fenton con dosificación..... | 37 |
| 6.3.2.1. Ensayos con protocolo | 37 |
| 6.3.2.2. Ensayos sin protocolo..... | 39 |
| 6.3.2.3. Seguimiento del hierro total y el hierro (II)..... | 48 |
| 6.3.2.4. Intermedios | 52 |

| | | |
|-------|--|----|
| 7. | SEGURIDAD Y MEDIOAMBIENTE | 54 |
| 8. | ESTUDIO ECONÓMICO | 57 |
| 9. | CONCLUSIONES | 62 |
| 10. | PROPUESTAS DE MEJORA | 63 |
| 11. | BIBLIOGRAFÍA | 64 |
| 12. | APÉNDICE | 67 |
| 13. | ANEXO | 71 |
| 13.1. | Procedimiento Normalizado de Trabajo (PNT) | 71 |

1. INTRODUCCIÓN

El agua es la sustancia más abundante en la Tierra y representa un 7% de la masa de la Tierra, aunque solo un 3% es agua dulce. El agua dulce se puede encontrar en glaciares y casquetes polares, en ríos, lagos y acuíferos, por lo tanto no toda está disponible para su uso. Es por eso que la protección y conservación del agua como recurso natural, es una de las preocupaciones más importantes de la actualidad.

El aumento de la población y el desarrollo económico ha conducido a un incremento en la demanda de agua para la agricultura y la industria. El agua en agricultura representa más de dos tercios del uso global de agua y puede llegar hasta un 90% en los países en desarrollo (Morrison, et al., 2009).

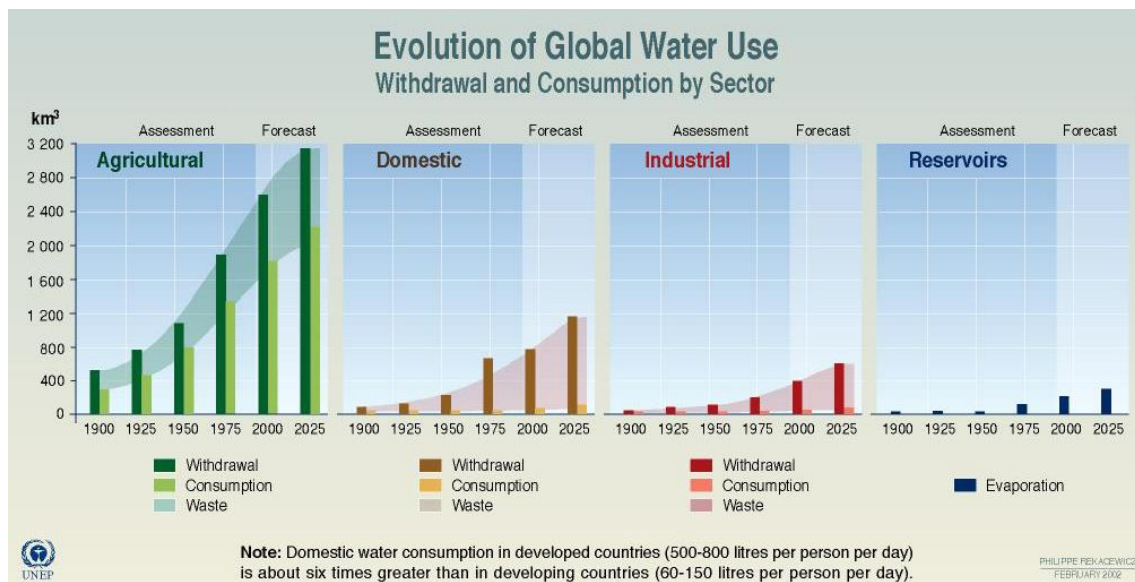


Figura 1: evolución global del uso del agua (Shiklomanov, 2002)

Tan solo con el crecimiento esperado de la población, la demanda de agua será mucho mayor a la actual. Este hecho, sumado al gran problema que está acechando en los últimos años al planeta, el cambio climático, ha provocado que las tecnologías de tratamiento de aguas se hayan impulsado en los últimos años, para conseguir la reutilización y gestión del agua dulce.

Las principales consecuencias que genera el cambio climático referente al agua, es el aumento en su demanda para la agricultura, para la hidratación de animales y para la industria, debido a la necesidad de refrigerar procesos por el aumento de la temperatura atmosférica.

En los últimos años, el mundo científico ha desarrollado un creciente interés por los contaminantes emergentes (CE). Se trata de compuestos de distinto origen y naturaleza química que se han detectado en fuentes de abastecimiento de agua, aguas subterráneas e incluso en agua potable, en pequeñas concentraciones ($\mu\text{g L}^{-1}$ to ng L^{-1}) y que pueden ser candidatos a regulación futura, dependiendo de la investigación sobre sus efectos potenciales en la salud y el ambiente acuático. Entre los contaminantes emergentes se destacan por sus efectos negativos en la salud y el ambiente acuático los pesticidas, detergentes, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, antisépticos, aditivos industriales, esteroides y hormonas.

La característica principal de estos grupos de contaminantes es que son difícilmente biodegradables y resisten el tratamiento de las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales.

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) han aparecido como la alternativa a los tratamientos biológicos convencionales, ya que han demostrado ser eficientes en la degradación de compuestos no biodegradables. Estos procesos usan reactivos oxidantes, combinados o no con radiación, para producir radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$).

Entre todos los POAs, los procesos Fenton y foto-Fenton han demostrado ser muy efectivos en la degradación de los contaminantes emergentes y han cautivado el interés del mundo científico por la posibilidad de usar la energía solar.

2. OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo se centran en el conocimiento y mejora del proceso foto-Fenton a nivel de planta piloto. Pueden ser descritos de la siguiente manera:

- Puesta en marcha de la planta piloto del grupo CEPIMA.
 - Instalación de tuberías y juntas.
 - Instalación y calibrado de los sensores
- Puesta en marcha y calibrado de los equipos de laboratorio (espectrofotómetro, HPLC, analizador de TOC, balanzas)

- Estudiar la degradación del paracetamol
 - Degradar el contaminante y sus intermedios de la forma más eficiente
 - Estudiar si es posible encontrar perfiles de dosificación eficientes
 - Encontrar relación entre la dosificación del reactivo peróxido de hidrogeno y la degradación y/o mineralización del contaminante
 - Analizar la posible relación entre los parámetros online (oxígeno disuelto y redox) y las medidas offline (TOC, HPLC, evolución reactivos)
 - Analizar si las correlaciones estudiadas permiten automatizar la adición de H₂O₂ al proceso.

3. ESTADO DEL ARTE

La presencia de productos farmacéuticos y de cuidados personales en el agua y en la tierra se ha convertido en un problema real y actual, hecho que ha puesto en alerta a la sociedad científica. Aunque se encuentren en bajas concentraciones, pueden llegar a ser un gran problema debido a su alta persistencia y eco toxicidad. (Rozas, et al., 2010)

Los tratamientos convencionales de aguas contaminadas no son eficientes para tratar antibióticos, es por eso que los procesos de oxidación avanzada (POAs) han cogido fuerza en los últimos años. Su proceso se basa en la generación del radical hidroxilo (HO·) y pueden ser usados antes o después de los métodos convencionales para eliminar contaminantes emergentes de aguas contaminadas o incluso alcanzar la mineralización completa si las condiciones son ideales (Yamal-Turbay, et al., 2014).

3.1. Procesos de oxidación avanzada (POAs)

En las últimas décadas los POAs se han investigado intensamente ya que son considerados como una muy buena alternativa a los procesos de tratamiento de aguas convencionales.

Los procesos de oxidación avanzada se aplican principalmente en el tratamiento terciario para eliminar compuestos de difícil biodegradación y mejorar la eliminación de contaminación microbiológica (Chiva Vicent, et al., 2017).

Los POAs se definen como procesos de oxidación basados en la generación del radical $HO\cdot$ para el tratamiento de aguas residuales. A través de procesos fisicoquímicos son capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes.

El radical hidroxilo ($HO\cdot$) puede ser generado por medios fotoquímicos u otras formas de energía. Este radical es de gran interés debido a su alta efectividad en la oxidación de materia orgánica.

El término “*proceso de oxidación avanzada*” es usado para múltiples sistemas, y sus combinaciones pueden incluir varios oxidantes, catálisis, etc. Los más comunes son los sistemas basados en ozono (O_3), los procesos Fenton y los procesos fotoquímicos (Barndok, 2016).

3.1.1. Reacción Fenton y foto-Fenton

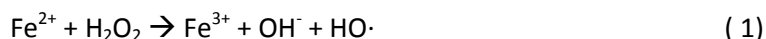
Las reacciones Fenton y foto-Fenton han atraído mucho interés en los últimos años. Están basados en la descomposición de peróxido de hidrógeno catalizado por Fe^{2+} en medio ácido. Estas reacciones son muy atractivas a nivel industrial debidas a su alto poder de oxidación, la simplicidad operacional y el bajo coste de los reactivos (Nogueira, et al., 2005).

En caso de la realización de un proceso foto-Fenton, el coste podrá ser aún más reducido debido al posible uso de la radiación solar para regenerar el Fe^{2+} . Es posible usar la radiación solar debido a que la combinación de hierro y H_2O_2 es capaz de absorber radiación hasta una longitud de onda de 550 nm, y para que la reacción foto-Fenton proceda es necesaria una longitud de onda alrededor de los 400 nm (Nogueira, et al., 2005), (Rozas, et al., 2010), (Pérez-Moya, et al., 2010).

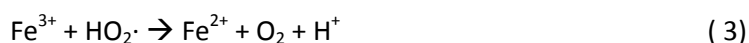
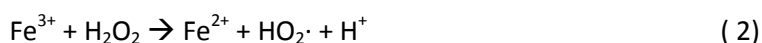
Reacción Fenton

Henry J. Fenton demostró que una mezcla de H_2O_2 y $Fe(II)$ en medio ácido tiene unas fuertes propiedades de oxidación, siendo una gran fuente de radicales hidroxilos.

El clásico proceso Fenton está basado en una transferencia de electrones entre el H_2O_2 y el Fe^{2+} , una simple reacción redox, donde el $Fe(II)$ es oxidado a $Fe(III)$ y el H_2O_2 es reducido a ion hidróxido y al radical hidroxilo, tal y como se puede ver en la ecuación (1) propuesta por Haber y Weiss en 1934.



La reacción Fenton, es complementada con la reacción Fenton-like, ecuaciones (2) y (3), su función es regenerar el Fe(II) ayudando así a la reacción Fenton. El problema reside en que la reacción Fenton-like es mucho más lenta que la reacción Fenton.



Reacción foto-Fenton

La reacción foto-Fenton es un proceso Fenton en el cual se usa la foto-reducción del hierro para aumentar el grado de degradación (4). La foto-reducción permite generar nuevos radicales HO· y regenerar los iones Fe(II), que podrán volver a reaccionar con el H₂O₂ nuevamente, mejorando de esta manera el grado de oxidación de contaminantes. (Pérez-Moya, et al., 2010), (Rozas, et al., 2010).



3.1.1.1. Influencia del pH

Los procesos Fenton tienen una actividad catalítica máxima a pH alrededor de 3 (pH optimo: 2.8). Según Pignatello, et al. (2006) la reacción mostrada en la ecuación (1) es independiente del pH por valores de pH inferiores a 3. Sin embargo, a valores de pH superiores a 4 la generación de radicales hidroxilo y la degradación disminuyen debido a la aparición de precipitados de hidróxido de hierro.

3.1.2. Dosificación del H₂O₂

Cuando el H₂O₂ es completamente consumido durante la degradación de materia orgánica en los procesos Fenton y foto-Fenton (puede suceder en un corto periodo de tiempo

dependiendo de la concentración de materia orgánica) la reacción prácticamente se detiene haciendo necesaria una nueva adición de H₂O₂.

Sin embargo, cuando hay una alta concentración de H₂O₂ (exceso), pueden aparecer reacciones competitivas (ecuaciones (5),(6),(7),(8)) que reducen la eficiencia de la foto degradación debido al bajo poder oxidativo del radical formado HO₂· (Nogueira, et al., 2005).



Por lo tanto, la no selectividad y la extrema inestabilidad del ion hidroxilo, provoca indeseables reacciones competitivas. Esto realza la idea de la dosificación de H₂O₂ para producir iones hidroxilo continuamente en vez de usar una alta cantidad de H₂O₂ al inicio del proceso con altas probabilidades de que aparezcan reacciones competitivas (Yamal-Turbay, et al., 2013).

Por lo tanto, la dosificación puede reducir tanto los costes económicos como los impactos ambientales al disminuir las reacciones competitivas, y de este modo hacer un uso más óptimo de los reactivos.

3.2. Paracetamol

El N-acetil-para-aminofenol es conocido comúnmente como paracetamol o acetaminofén.

El acetaminofén fue introducido en la medicina por Von Mering en el año 1893. Es uno de los analgésicos y antipiréticos de mayor uso clínico y domiciliario debido a su libre comercialización, alta efectividad y bajo coste.

El paracetamol fue aprobado por la FDA (Food and Drug Administration) en 1960 para ser comercializado en tabletas de 325 mg. Las cápsulas y tabletas de 500 mg fueron aprobadas en 1973 y 1975, respectivamente (Mancipe, et al., 2010).

El paracetamol es un derivado del para aminofenol con efecto antipirético y analgésico pero sin efecto antiinflamatorio, es indicado para el tratamiento de la fiebre y dolores leves.

Se desconoce el mecanismo exacto de acción aunque se sabe que actúa a nivel central. El paracetamol inhibe las ciclooxigenasas en los tejidos periféricos. Los efectos antipiréticos tienen lugar bloqueando el pirógeno endógeno en el centro hipotalámico regulador de la temperatura inhibiendo la síntesis de las prostaglandinas (VADEMECUM, 2014).

El paracetamol tiene el pico de concentración plasmática entre los 30 y 60 minutos después de la administración vía oral y su vida media es de entre dos y cuatro horas.

El paracetamol se une a las proteínas del plasma en un 25%. Es en el hígado donde una cuarta parte de la dosis experimenta un metabolismo de primer paso. En el hígado, también, es metabolizada la mayor parte de la dosis terapéutica, produciéndose conjugados glucurónicos y sulfatos, que son eliminados a través de la orina (VADEMECUM, 2014).

3.2.1. Toxicidad

Ni el acetaminofeno ni sus conjugados presentan problemas de toxicidad para las personas. Por esta razón, el paracetamol es un fármaco muy seguro cuando es consumido a las dosis terapéuticas. Sin embargo, se pueden establecer unos parámetros para identificar lo que sería una dosis tóxica.

- Dosis terapéutica: 10-15 mg/Kg cada 4-6 horas.
- La dosis máxima: 90 mg/(Kg·dia) en pediatría, y 4 gramos/día en adultos.
- La dosis requerida para producir toxicidad varía en función de la actividad del citocromo P-450 (variable entre personas), cantidad de glutatión, y su capacidad de regeneración.
- La dosis letal es de 13 – 25 gramos.
- La toxicidad crónica se presenta si se ingiere más de 4 gramos de paracetamol al día, luego de 2 – 8 días.
- La toxicidad hepática puede presentarse durante una ingesta crónica de dosis terapéuticas, sobre todo en pacientes alcohólicos.

(Centro de Información Toxicológica de Veracruz, 2018)

El paracetamol es tóxico para los organismos acuáticos, por lo tanto se tiene que evitar que el producto se incorpore al medio ambiente.

Los principales peligros en la manipulación de paracetamol son tos por inhalación y enrojecimiento de los ojos. Su ingestión puede afectar a los riñones y al hígado, dando lugar a alteraciones funcionales.



Figura 2: pictograma de seguridad del paracetamol

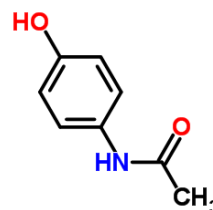


Figura 3: molécula de paracetamol

3.2.2. Características

Tabla 1: características del paracetamol

| | |
|---------------------|------------------------------|
| NOMBRE IUPAC | N-(4-hidroxifenil) acetamida |
| NÚMERO CAS | 103-90-2 |
| FÓRMULA | $C_8H_9NO_2$ |
| PESO MOLECULAR | 151,17 g/mol |
| DENSIDAD | 1,263 g/cm ³ |
| PUNTO DE FUSIÓN | 169 °C |
| SOLUBILIDAD EN AGUA | 12,78 mg/mL (20 °C) |

4. MÉTODOS ANALÍTICOS

El seguimiento del proceso se ha realizado con mediciones de las concentraciones de:

- TOC, a través de un analizador de carbono orgánico total.
- PCT, mediante cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC),

- H_2O_2 , Fe^{2+} y Fe^{TOT} mediante método espectrofotométrico.

A continuación (apartados 3.1 – 3.3) se presentan las características de cada uno de los métodos y de los relativos equipos usados.

4.1. Carbono orgánico total (TOC)

Fundamento teórico:

Hay dos tipos de carbono presentes en el agua, carbono orgánico y carbono inorgánico. Los enlaces de carbono orgánico (TOC) con el hidrogeno u oxígeno forman compuestos orgánicos, mientras que el carbono inorgánico (IC) es la base estructural para compuestos inorgánicos. Conjuntamente forman el carbono total (TC).

El método para determinar el TOC se basa en una oxidación catalítica a 680°C. Como producto de la combustión se genera agua que se vaporiza y se elimina mediante una posterior condensación. Otro producto de la combustión es el carbono (orgánico e inorgánico) que se oxida a CO_2 , este dióxido de carbono se mide mediante un detector de infrarrojos no dispersivo que genera un pico de área proporcional a la concentración de TC. El IC, que contempla básicamente dióxido de carbono disuelto, carbonatos y bicarbonatos, se obtiene mediante la acidificación de la muestra con ácido fosfórico, proceso en el que se forma CO_2 , y el cual es analizado por el detector de infrarrojos no dispersivo que generara otro pico proporcional al carbono inorgánico (IC), (Serveis Científics i Tècnics de ICRA, 2017).

El TOC se puede obtener por diferencia del carbono total y el carbono inorgánico (TC-IC).

Características del equipo:

Marca: Shimadzu

Modelo: TOC-V_{CSH/CSN}

Detector: IR

Rango de medida:

- 0 – 25000 mg/L para TC



Figura 4: analizador TOC-V_{CSH/CSN}
Shimadzu

- 0 – 3000 mg/L para IC

Calibrado:

Conociendo el número de átomos que tiene una sustancia se puede conocer su TOC teórico, lo que permite saber el valor esperado en la lectura del equipo. También nos permitirá escoger entre las diferentes rectas que posee el TOC para hacer las medidas.

El TOC teórico se calcula según la fórmula:

$$TOC_{teórico} = \frac{\left[\text{substancia} \left(\frac{mg}{L} \right) \right] \cdot 12 \cdot n^{\circ} C}{PM_{substancia}} \quad (9)$$

Sabiendo que el paracetamol tiene 8 átomos de carbono ($C_8H_9NO_2$) y que su peso molecular es de 151.17 g/mol, podemos saber su TOC teórico para las diferentes soluciones patrón necesarias para realizar la recta de calibrado.

Para realizar la recta de calibrado del paracetamol, se han preparado las siguientes soluciones patrón:

- 50 mg/L: 0.0510 g PCT / 1L agua desionizada
- 25 mg/L: 0.0255 g PCT / 1L agua desionizada

Las concentraciones de 40, 30, 20, 10 y 5 ppm han sido preparadas a partir de la solución patrón de 50 mg/L.

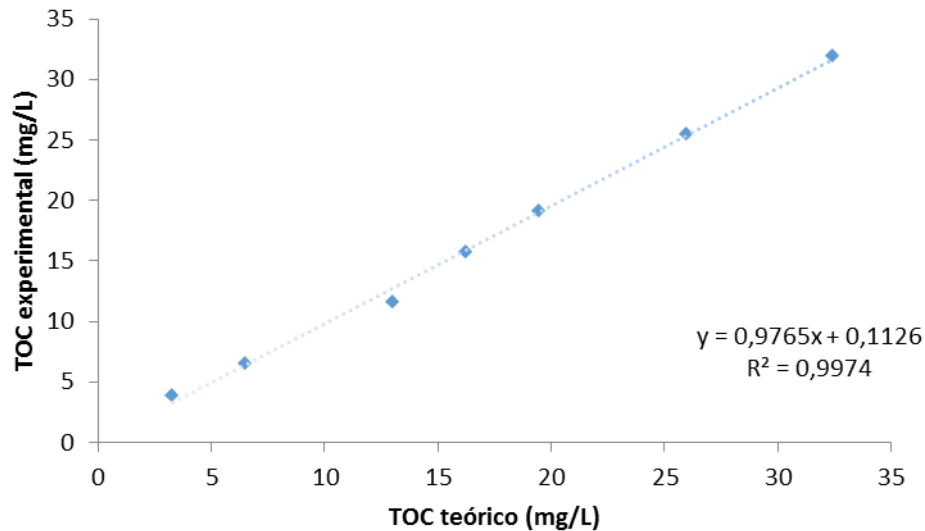


Figura 5: recta de calibración del TOC para el PCT

Graficando el TOC teórico versus el TOC obtenidos midiendo con el analizador de TOC (TOC experimental), se obtiene la , que corresponde a nuestra recta de calibrado del TOC para el PCT. Se considera que la recta de calibrado es buena ya que se obtiene un r^2 de 0.9974.

$$\text{TOC}_{\text{experimental}} = 0,9765 \cdot \text{TOC}_{\text{teórico}} + 0,1126 \quad (10)$$

La recta del TOC experimental se usa para seleccionar las rectas pertinentes en el analizador de TOC, verificar que la preparación del ensayo se ha realizado correctamente y para seguir la degradación de la materia orgánica en tiempo real, ya que las medidas de paracetamol se realizarán con el HPLC.

Procedimiento experimental de medición del TOC:

La concentración del carbono orgánico total ha sido determinada por un analizador de TOC (especificaciones mostradas en el apartado 4.1). Las medidas han sido realizadas inmediatamente después de obtener cada una de las muestras y han sido colocadas en hielo para evitar reacciones futuras durante la medición.

Las muestras fueron tomadas cada 15 minutos hasta el final del experimento.

4.2. Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC)

Fundamento teórico:

La cromatografía líquida (HPLC), es una técnica utilizada para separar los componentes de una mezcla que son distribuidos en una fase estacionaria no polar (columna) y una fase móvil.

La muestra en solución es inyectada en la fase móvil y los componentes de la solución emigran de acuerdo a las interacciones no-covalentes de los compuestos con la columna. Estas interacciones químicas, que dependen del grado de retención de la muestra, determinan la separación de los contenidos en la muestra.

La utilización de los diferentes detectores dependerá de la naturaleza de los compuestos a determinar. El detector generará una señal eléctrica como resultado de la medida de alguna propiedad de los analitos y/o de la fase móvil.

Características del equipo:

Marca: Agilent

Modelo: Serie 1200

Módulos: Bomba cuaternaria, desgasificador, inyector manual, detector

Detector: 1024 diodos

Calibrado:

Para la realización de la curva de calibrado del HPLC para el paracetamol (PCT), se preparó una disolución patrón de 100 mg/L y a partir de esta se prepararon diluciones para obtener diferentes concentraciones, mostradas en la Tabla A. 6 del apéndice.

- 100 mg/L : 0.1122 g PCT / 1L agua desionizada

Graficando los valores obtenidos para cada concentración de PCT, se obtiene la ecuación de la recta por medio del método gráfico.

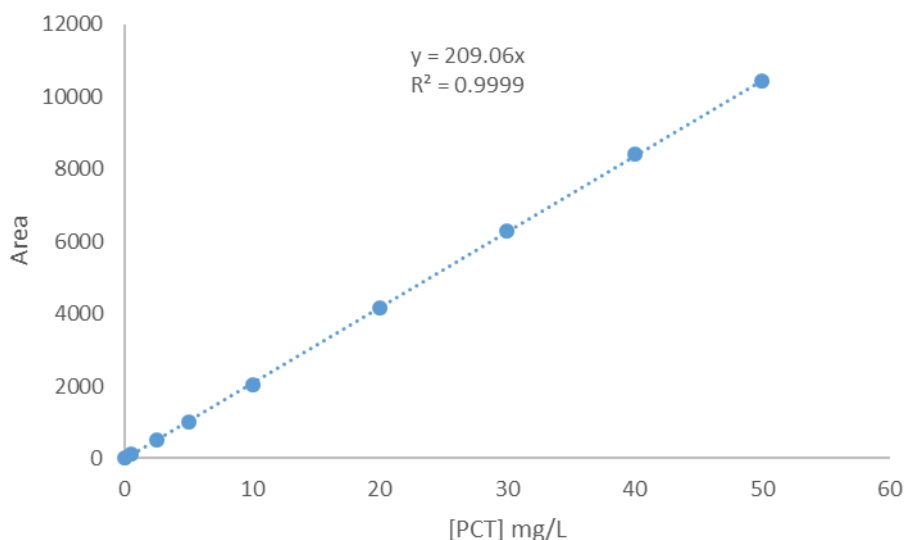


Figura 6: recta de calibración del PCT

En el gráfico anterior se observa una muy buena linealidad en los puntos ($R^2=0,9999$). Así, la concentración de paracetamol se calculará como: $[PCT] = \text{Área}/209,06$.

$$[PCT] = \text{Área}/209,06 \quad (11)$$

Procedimiento experimental de medición del PCT:

El HPLC ha sido usado para la determinación de paracetamol (PCT) y el estudio de los intermedios. Para bloquear la reacción y así evitar su continuidad se ha usado metanol. La proporción usada ha sido de 50:50 (metanol:muestra) con metanol 0.1 M, de esta manera se consumen los radicales hidroxilo y se bloquea la reacción (Yamal-Turbay, et al., 2014).

4.3. Espectrofotometría

El espectrofotómetro ha sido usado para el seguimiento del H_2O_2 , Fe^{tot} y Fe^{2+} .

Fundamento teórico:

La espectrofotometría se basa en la relación que existe entre la absorción de luz por parte de un compuesto y su concentración. Cuando se hace incidir luz monocromática (de una sola

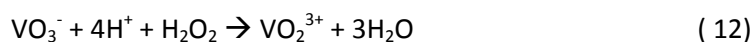
longitud de onda) sobre un medio homogéneo, una parte de la luz incidente es absorbida por el medio y otra transmitida, como consecuencia de la intensidad del rayo de luz sea atenuada desde P₀ (intensidad de luz incidente) a P (intensidad del rayo de luz transmitido).

Cada sustancia tiene su propio espectro de absorción que consiste en una curva que muestra la absorbancia de la sustancia en cada longitud de onda del espectro electromagnético.

➤ Método medición H₂O₂:

Diferentes métodos han sido comparados y usados para la medida de H₂O₂ en procesos de oxidación avanzada, pero un método rápido, simple y de bajo coste para la determinación del H₂O₂ por espectrofotometría durante reacciones de foto degradación es la reacción del H₂O₂ con metavanadato. Por lo tanto se ha usado el método descrito por Nogueira, et al., 2005.

El método está basado en la reacción de peróxido de hidrógeno con metavanadato amónico en medio ácido, que provoca la formación del catión peroxovanadio (VO₂³⁺), que es de un color rojo-naranja y presenta un máximo de absorbancia en 450 nm.



➤ Método medición Fe²⁺ y Fe^{TOT}:

El hierro es el catalizador de la reacción homogénea foto-Fenton. A un pH superior a 3 y / o en presencia de fosfatos de hierro, el hierro ferroso disuelto Fe²⁺ precipita, una vez oxidado a hierro férrico Fe³⁺, como hidróxido de hierro o fosfato de hierro. Esto significa que para garantizar la medición correcta de la plancha se requiere un método rápido, simple y robusto. Uno de estos métodos es el método espectrofotométrico (ISO 6332) con 1,10-fenantrolina. Este método se basa en el principio de que el hierro ferroso disuelto forma un complejo estable de quelato de color naranja-rojo con 1,10-fenantrolina, que no cambia de color entre pH 3 y 9 y tiene un coeficiente de extinción molar de 11720 ± 60 L mol⁻¹ cm⁻¹ a 510 nm. Aunque este rango es lo suficientemente grande como para garantizar la formación cuantitativa del complejo deseado, el pH, durante las mediciones, se mantiene entre 3 y 3,5 mediante el uso de una solución tampón con el fin de garantizar un rápido desarrollo cuantitativo del color. La presencia en la solución de H₂O₂ y otros agentes oxidantes, ya que oxidan Fe²⁺ a Fe³⁺ que no forma complejos con fenantrolina, puede interferir con el método

descrito anteriormente. La interferencia de H_2O_2 se evita utilizando ácido ascórbico que reduce cualquier Fe^{3+} a Fe^{2+} y destruye H_2O_2 de modo que el hierro medido es el total de hierro presente en forma disuelta en la muestra.

Procedimiento experimental de medición de H_2O_2 :

Para la determinación del H_2O_2 se añaden 1.1 mL de metavanadato y X mL de muestra en matraces de 10 mL. Los mililitros de muestra dependerán de la concentración de H_2O_2 presente en cada momento que se coge una muestra, ya que se tiene que evitar la saturación de peróxido de hidrógeno. La cantidad de muestra (V_1) tendrá que ser un volumen donde el valor de la absorbancia ΔA_{450} no supere el valor de 1.5 según la ecuación. Las muestras fueron cogidas cada 5 minutos hasta los 30 minutos de experimento y a partir de ese momento cada 15 minutos hasta el final del ensayo.

$$\Delta A_{450} = 283[H_2O_2] \frac{V_1}{V_2} \quad (13)$$



Figura 7: reacción del metavanadato a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno.

Resultados obtenidos de un experimento foto-Fenton con dosificación de 90 minutos

Para la preparación de metavanadato se ha seguido el procedimiento expuesto en el PNT “determinación peróxido de hidrógeno”.

- Ácido sulfúrico [9M] fue diluido hasta la concentración de 0.58M.
- 7.3632 g de Vanadato Amónico fueron añadidos muy lentamente a 64.40 mL de H_2SO_4 con agitación magnética y temperatura de 50°C.
- Se enrasó en un matraz aforado de 1L.

Procedimiento experimental de medición de Fe^{2+} y Fe^{TOT} :

Para la determinación del Fe^{2+} y el Fe^{TOT} se ha seguido el procedimiento descrito por la ISO 6332:1988. (International Organization for Standardization, 2017).

Para medir el Fe^{TOT} se agrega una muestra de 4 mL de la solución reaccionante en un matraz de 25 mL de color caramelo conteniendo ascórbico (reduce el Fe^{3+} a Fe^{2+}) y se Adiciona 1 mL de buffer y 0,5 mL de fenantrolina.

El procedimiento para la determinación del Fe^{2+} es similar, sin añadir el ácido ascórbico

En ambos casos se mide la absorbancia a una longitud de onda de 510 nm.

Para la preparación de la solución buffer se ha disuelto en un matraz de 1L, 82 gramos de acetato de sodio trihidratado con 10 mL de ácido sulfúrico concentrado, enrasando con agua destilada.

Para la preparación de la fenantrolina 0,2% peso se han disuelto 2 gr de fenantrolina en 1L de agua destilada.

Características del equipo usado para los blancos:

Marca: Agilent

Modelo: 8453

Detector: Fotodiodos (lámpara de deuterio y wolframi)

Haz de luz: Simple

Software: ChemStation

Características del equipousado para ensayos foto-Fenton::

Marca: Perkin Elmer

Modelo: Lambda 2 UV/VIS

Longitud de onda: 190 nm a 1100 nm

Haz de luz: doble

Espectrofotómetro:

Calibrado:

Durante la realización de este proyecto se han calibrado 3 espectrofotómetros diferentes para comprobar si su funcionamiento era el correcto a consecuencia del traslado que se llevó a cabo desde la escuela EUETIB a la EEBE, por lo tanto se tuvo que poner todo en funcionamiento nuevamente. Finalmente, se ha utilizado el espectrofotómetro Perkin Elmer y el Agilent 8453, que se encuentran detallados en el apartado 4.3 de esta memoria.

Para la realización de las rectas de calibrado del peróxido de hidrógeno de los espectrofotómetros, se prepararon las soluciones patrón que se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2: soluciones patrón preparadas para la calibración de los espectrofotómetros

| PATRÓN | X (mL) | A (mL) | H_2O_2 (mg/L) |
|---|--------|--------|-----------------|
| Blanco | 10 | 0 | 0 |
| 1 | 10 | 1 | 33 |
| 2 | 10 | 2 | 66 |
| 3 | 10 | 3 | 99 |
| 4 | 10 | 4 | 165 |
| Volumen total (mL) | 100 | | |
| Peso molecular del Molecular H_2O_2 (g/mol) | 34 | | |

En la se muestran las cantidades añadidas tanto de X como de A para la preparación de las diferentes soluciones patrón.

- *Significado de X:* solución H_2SO_4 [0.58 M] + vanadato amónico [0.062 M]

$$[VO_3^-] = 0.062 \text{ (mol/L)} \cdot \text{volumen añadido/volumen total} = 0.0062 \text{ mol/L}$$

- *Significado de A:* cantidad de peróxido de hidrógeno (33% w/v) añadido para cada solución patrón.

$$[H_2O_2] = [VO_3^-] = 0.0062 \text{ (mol/L)} \cdot PM_{H_2O_2} \text{ (g/mol)} \cdot 1000/1 \text{ (mg/g)} = 210.8 \text{ mg/L}$$

A continuación se muestran los resultados obtenidos por cada espectrofotómetro al medir las soluciones patrón.

Para cada una de las soluciones patrón, se han medido tres muestras diferentes, las cuales se han medido tres veces cada una.

Espectrofotómetro Agilent 8453

Se puede graficar la concentración de peróxido de hidrógeno respecto la absorbancia y así obtener la recta de calibración. Se han cogido los valores medios de la absorbancia mostrados en la Tabla A. 2 del apéndice.

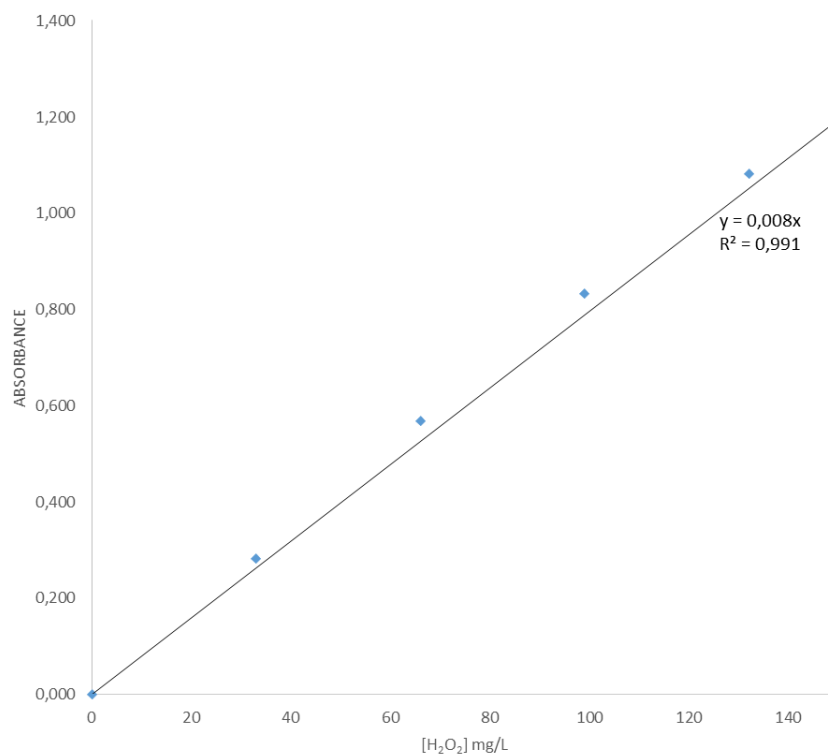


Figura 8: recta de calibración del espectrofotómetro Agilent 8453

Del gráfico anterior se puede extraer la ecuación de la recta.

$$\text{Absorbancia} = 0.008 \cdot [H_2O_2] \quad (14)$$

Espectrofotómetro Perkin Elmer

Procediendo de la misma manera que en el caso anterior, graficamos la absorbancia media respecto la concentración de H_2O_2 .

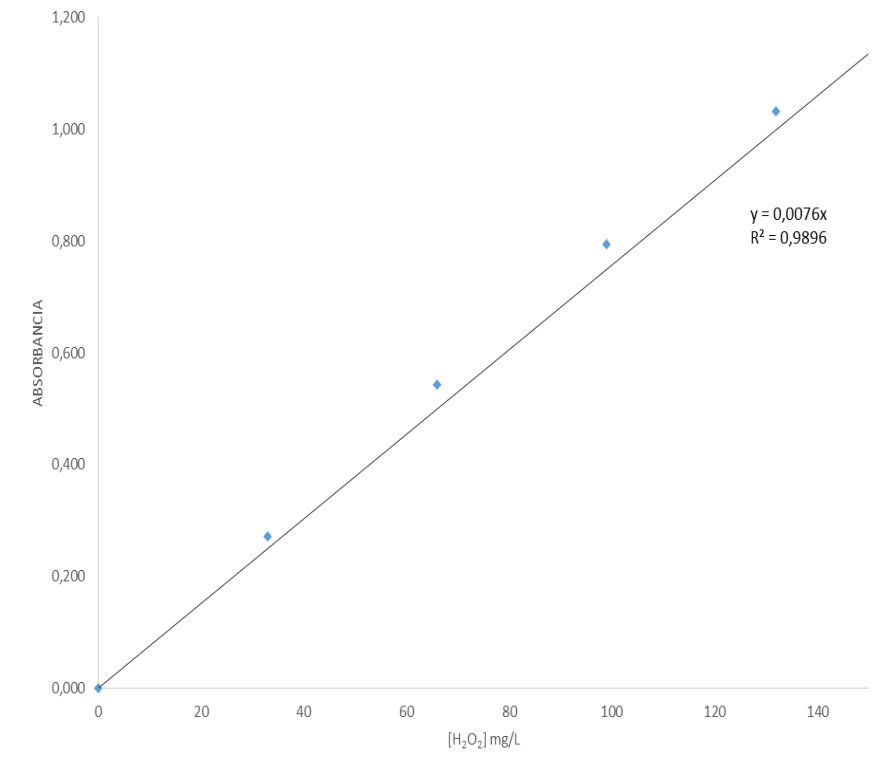


Figura 9: recta de calibración del espectrofotómetro Perkin Elmer

La recta obtenida para el espectrofotómetro Perkin Elmer es, Absorbancia = $0.0076 \cdot [H_2O_2]$, por lo tanto la concentración de peróxido de hidrógeno se podrá calcular como:

$$[H_2O_2] = \text{Absorbancia} / 0,0076 \quad (15)$$

Comparación espectrofotómetros

Tabla 3: comparación de los espectrofotómetros calibrados

| PATRON | H_2O_2 (mg/L) | ESPECTRO_ AGILENT 8453 | ESPECTRO_ PERKIN ELMER |
|-----------------------------|-----------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 33 | 0,282 | 0,271 |
| 2 | 66 | 0,568 | 0,543 |
| 3 | 99 | 0,832 | 0,794 |
| 4 | 132 | 1,081 | 1,032 |
| 5 | 165 | 1,241 | 1,176 |
| Recta de calibración | | $[H_2O_2] = \text{Abs.}/0.008$ | $[H_2O_2] = \text{Abs.}/0,0076$ |
| R^2 | | 0,9829 | 0,9801 |

En la podemos ver la comparación entre los dos espectrofotómetros analizados.

Entre los otros dos espectrofotómetros, será preferible usar el espectrofotómetro Agilent 8453 ya que tiene una R^2 mayor y además su precisión es de 5 decimales a diferencia del otro que es de 3 decimales.

El H_2O_2 y el hierro total de los ensayos blancos, se han analizado con el espectrofotómetro Agilent 8453, mientras que los ensayos foto-Fenton han sido analizados en el espectrofotómetro Perkin Elmer ya que las medidas de Fe^{2+} tenían que ser analizadas al poco tiempo de coger la muestra (1 minuto), por lo tanto se tenía que usar el espectrofotómetro del laboratorio.

Una vez seleccionados los espectrofotómetros, era necesario hacer la recta de calibración para el hierro.

Con los valores de la concentración de Fe^{2+} y la media de las absorbancias, se grafica para obtener la recta de calibración.

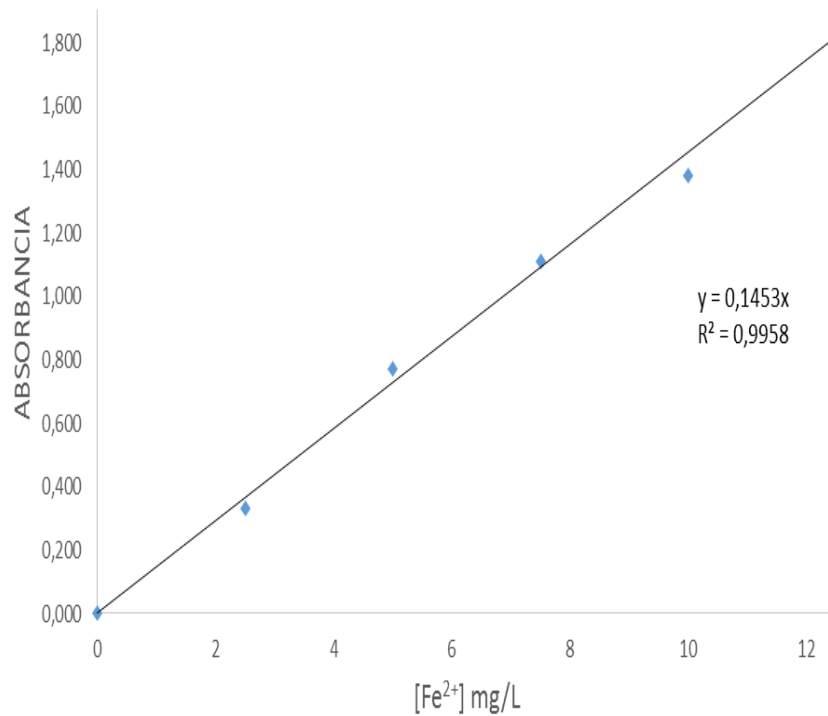


Figura 10: recta de calibración del espectrofotómetro Agilent 8453 para Fe^{2+}

En la observamos que los puntos mantienen una buena linealidad, como nos indica la R^2 que es de 0,9958. De esta forma hemos obtenido la recta de calibración para el Fe^{2+} y para el espectrofotómetro Agilent 8453 que es:

$$[Fe^{2+}] = \text{Absorbancia}/0,1453 \quad (16)$$

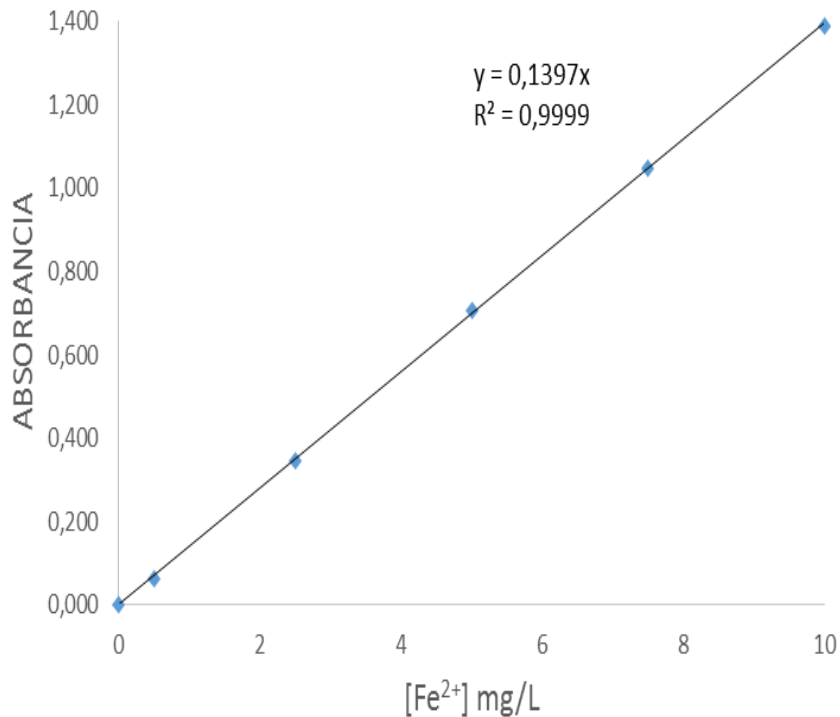


Figura 11: recta de calibración del hierro del espectrofotómetro Perkin Elmer para Fe^{2+}

Del gráfico anterior, se extrae que la recta de calibración del espectro de Perkin Elmer para el hierro es:

$$[Fe^{2+}] = \text{Absorbancia}/0,1397 \quad (17)$$

5. PUESTA EN MARCHA DE LA PLANTA PILOTO

La planta piloto consta de un depósito de vidrio de 9 L de capacidad, el cual dispone de cinco cavidades en la parte superior para colocar aparatos de medida o para añadir reactivos, conectado con un reactor tubular de vidrio de 6-L de capacidad que permite la incorporación de luz para realizar ensayos fotoquímicos. Un sistema de bombas mantiene constante el flujo de recirculación, en este proyecto fijado en 12 L/min (para asegurar condiciones de mezcla perfecta), y un conjunto de 4 bombas peristálticas permite la dosificación de reactivos.

También, la planta dispone de una cubeta de sensores. Estos son:

- pH-metro

- Conductímetro.
- Sensor potencial Rédox
- Sensor de oxígeno disuelto

La planta está además equipada con un PLC y un operador SCADA que permiten el seguimiento y la registración de los datos colectados por los diferentes sensores (medidas online). También se dispone de un panel de control local donde poder observar los valores que ofrecen los sensores.

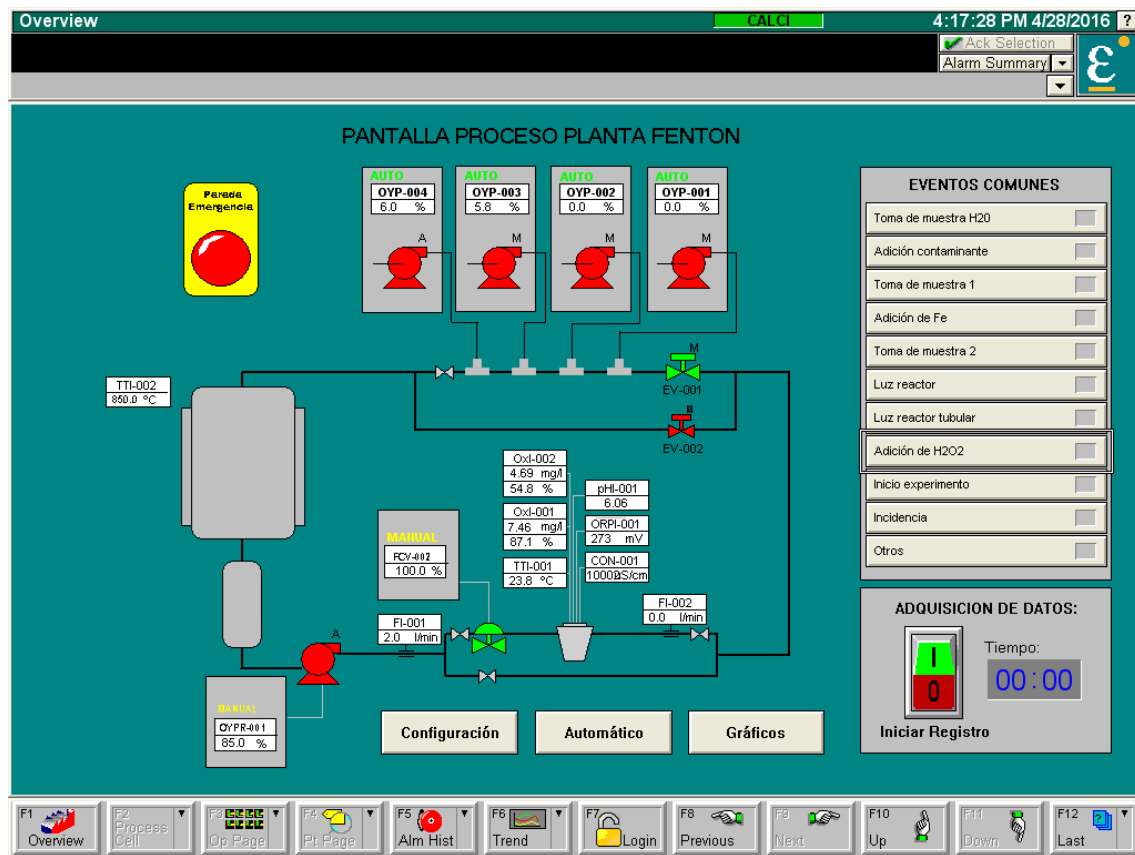


Figura 12: pantalla principal del operador SCADA

La planta piloto en cuestión, se encontraba en los laboratorios de la escuela EUETIB y estaba en desuso desde agosto de 2016. Además, el reactor tubular estaba desconectado del tanque de vidrio. Por lo tanto, primero se tuvo que conectar los dos reactores, focalizando la atención en las juntas de los tubos (para localizar fugas de agua que alterarían la concentración de contaminante). Después se sustituyeron y se calibraron los sensores al fin de garantizar un correcto análisis de los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos.

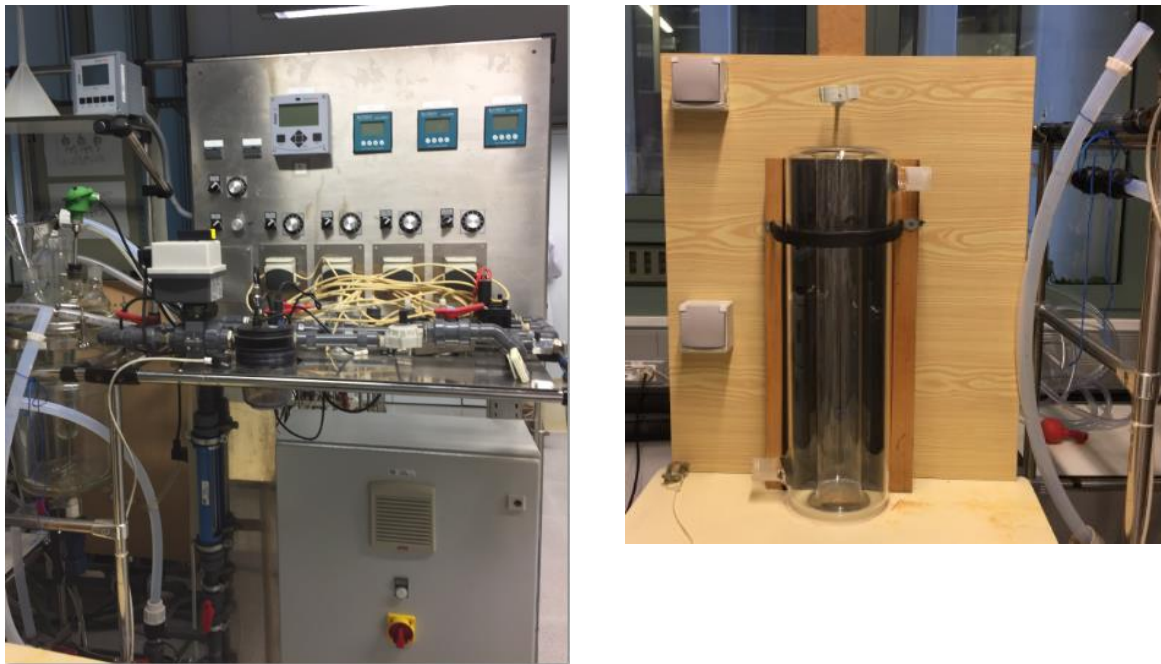


Figura 13: planta piloto al inicio del proyecto (desmontada)

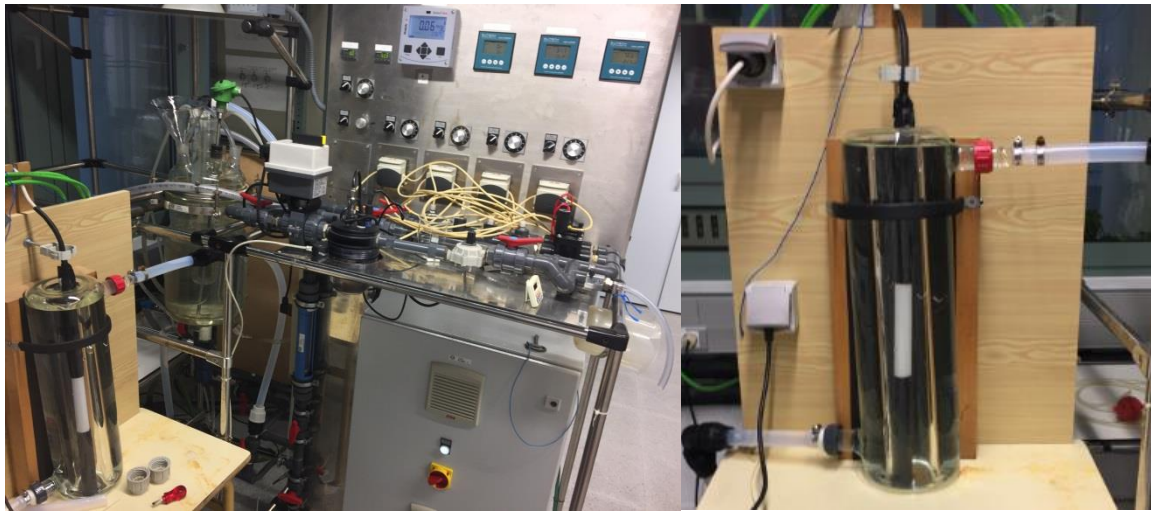


Figura 14: planta piloto lista para los ensayos (montada)

6. DISEÑO EXPERIMENTAL

En los siguientes apartados se describe el plan experimental y se muestran los resultados obtenidos durante los ensayos realizados, así como sus conclusiones.

6.1. Diagrama de Gantt

A continuación se muestra el diagrama de Gantt donde se especifica el tiempo aproximado de dedicación en cada una de las tareas del proyecto.

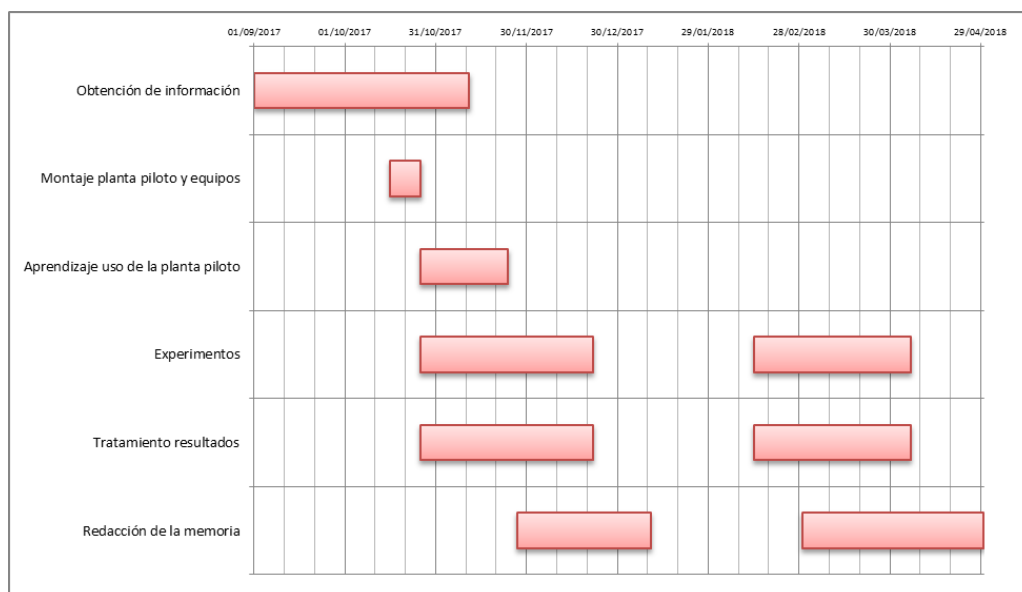
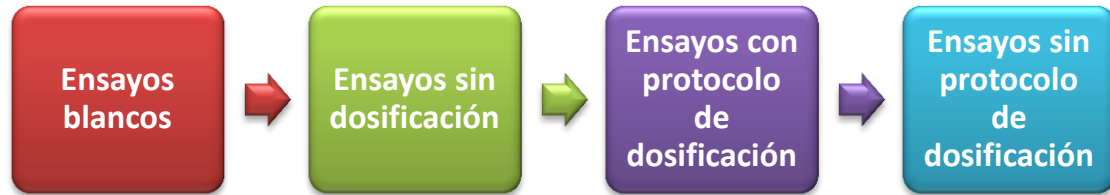


Figura 15: diagrama de Gantt del proyecto

6.2. Diseño experimental

El plan experimental está basado en el siguiente diagrama de flujo:



Para la realización de los ensayos se ha operado sistemáticamente haciendo uso de una plantilla (ver apéndice), de esta forma se consiguen condiciones parecidas en todos los ensayos (reproducibilidad) y se obtienen resultados coherentes.

Protocolo experimental

Pasos a seguir cuando se realiza un experimento:

- 1) Medir TOC del agua destilada que va a ser usada en el ensayo.
- 2) Añadir 10 litros de agua destilada al reactor y recircularla por 10 minutos.
- 3) Medir TOC del agua recirculada para conocer las condiciones iniciales de la planta.
- 4) Añadir los 5 litros de agua destilada restantes, en los cuales se ha disuelto previamente el PCT, y recircular por 15 minutos.
- 5) Coger una muestra para medir las concentraciones iniciales de TOC y PCT y usar parte de la muestra para disolver el hierro (añadiendo unas gotas de HCl para evitar su precipitación).
- 6) Anotar condiciones iniciales: oxígeno disuelto, temperatura, potencial rédox y pH.
- 7) Activar la radiación UV en caso de realizar un experimento foto-Fenton.
- 8) Ajustar el pH a 2.8 añadiendo HCl 37%.
- 9) Añadir el hierro disuelto y recircular por 10 minutos.
- 10) Coger una muestra para medir el hierro total y el Fe^{2+} antes de empezar la reacción.

- 11) Configurar las rectas de dosificación en el SCADA y colocar el tubo de succión de la bomba peristáltica en la probeta donde se encuentra el H_2O_2 a dosificar.
- 12) Añadir de forma manual la adición puntual inicial de peróxido de hidrógeno, y empezar el experimento cogiendo muestras de Fe^{TOT} , Fe^{2+} , PCT, TOC y H_2O_2 en los tiempos correspondientes.

Las reacciones Fenton y foto-Fenton dependen de varios factores que determinan su comportamiento final, por lo tanto para caracterizar el sistema se tiene que tener en cuenta más de un factor. En nuestro caso, hay 4 reactivos sobre los cuales hay que decidir cada vez que se realiza un ensayo:

- *Concentración de PCT:* la concentración de paracetamol ha sido fijada en todos los ensayos en 40 mg/L. Esta concentración es mucho más elevada que la que se encuentra en aguas residuales, sin embargo, simplifica el seguimiento del contaminante y el TOC a lo largo del experimento, además es un valor coherente con el límite de detección del equipo de medición disponible. Con concentraciones parecidas a las que se encuentran en las aguas residuales, no podríamos detectarlo con los equipos disponibles en el laboratorio.
- *Concentración de hierro:* en experimentos anteriormente realizados por el grupo CEPIMA se trabajó con concentraciones de hierro de 5, 7.5 y 10 mg/L, siendo 10 la cantidad. Por esta razón, se decidió fijar la concentración en 7,5 mg/L, que corresponde a la concentración media entre las dos concentraciones estudiadas anteriormente.

Según la DOGC, la concentración máxima permitida de hierro en aguas residuales en España es de 10 mg/L. Por este motivo siempre se ha trabajado con valores inferiores a 10 mg/L.

- *Concentración de H_2O_2 :* la concentración de peróxido de hidrógeno es la variable de este proyecto. Las concentraciones de H_2O_2 se han ido indicando en los siguientes apartados. El valor que se ha usado como referencia ha sido 189 mg/L de H_2O_2 , corresponde a la cantidad estequiométrica cuando se tratan 40 mg/L de paracetamol.
- *Presencia o no de luz:* debido a que el proceso foto-Fenton es mucho más efectivo que el Fenton, se decidió hacer los ensayos con radiación UV(foto-Fenton), ya que uno de

los objetivos del proyecto es conseguir la degradación del contaminante con un uso eficiente de reactivos.

El código usado para hacer referencia a los ensayos ha sido el siguiente:

[Contaminante]_[Hierro]_[$H_2O_2^{TOTAL}$]_ON/OFF (luz)_Fecha

Patrón de representación de los resultados

Tabla 4: formato del marcador

| Reactivo | Formato del marcador |
|----------|----------------------|
| TOC | Rombo |
| PCT | Redonda |
| H_2O_2 | Triángulo |

Tabla 5: formato de la línea

| Reactivo | Forma de la línea |
|------------------------|-------------------|
| TOC | |
| PCT | _____ |
| H_2O_2 (normalizado) | - - - - - |
| H_2O_2 (dosificado) | -- . . . -- . |

Tabla 6: formato del relleno del marcador

| Radiación UV | Relleno del marcador |
|--------------|----------------------|
| On | Lleno |
| Off | Vacío |

Interpretación de los resultados

Teniendo en cuenta la gran cantidad de datos que se obtienen de los experimentos, se ha buscado la mejor manera para mostrar los resultados. Los resultados, se han graficados con dos tipos de gráficos.

- 1) Relación de las concentraciones normalizadas (eje izquierdo) con la cantidad de H_2O_2 adicionado y el H_2O_2 residual (eje derecho) en función del tiempo (eje inferior).
- 2) Relación de la eficiencia (eje izquierdo) con el oxígeno disuelto (eje derecho) en función del tiempo (eje inferior).

A continuación se muestra un gráfico ejemplo para cada uno.

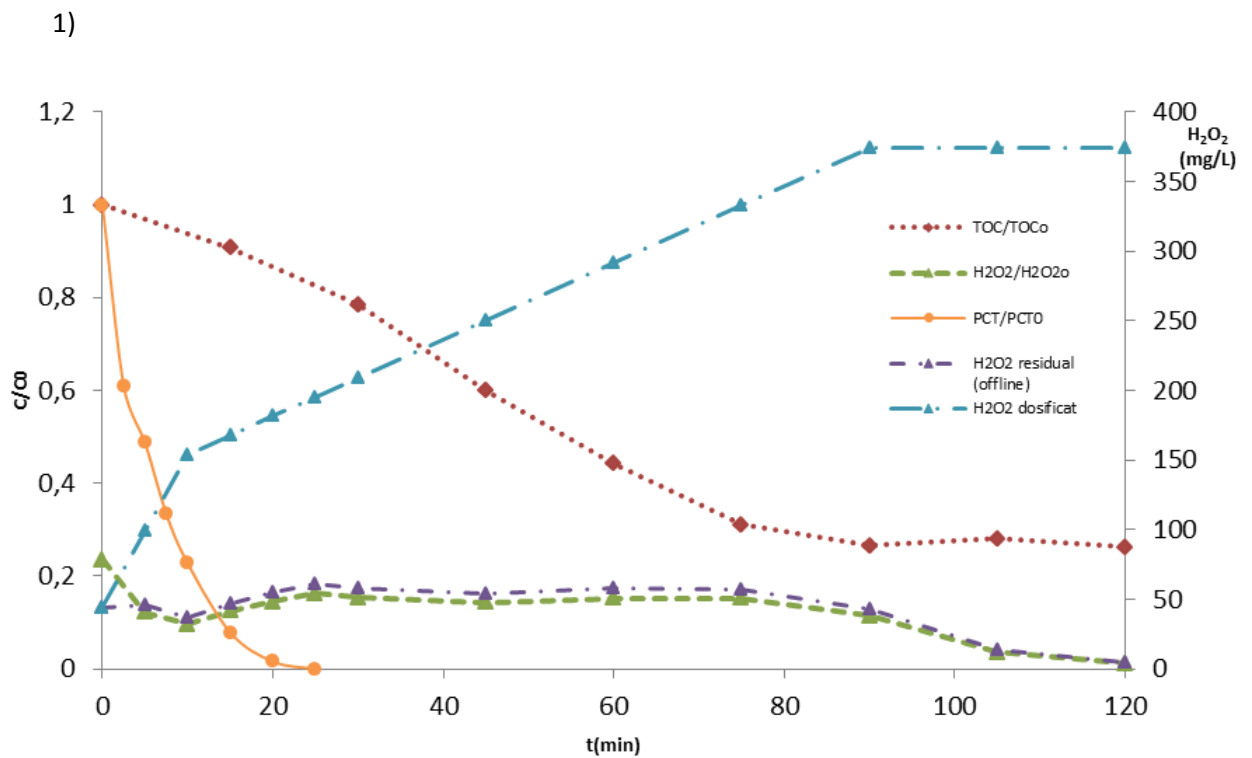


Figura 16: primera forma de mostrar los resultados

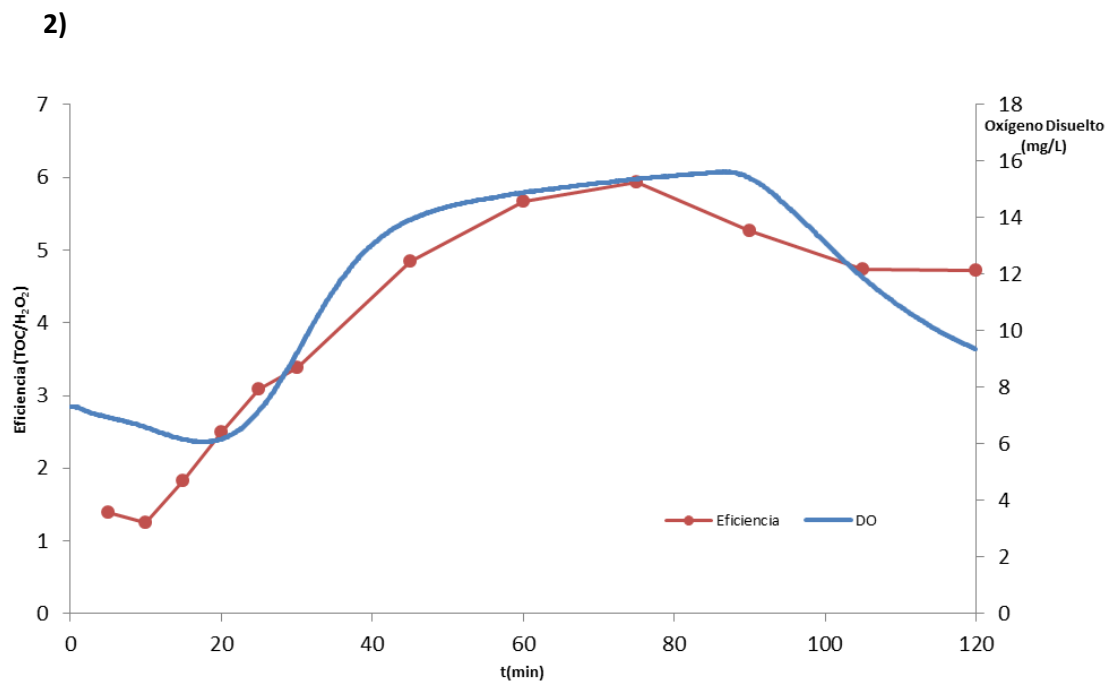


Figura 17: segunda forma de mostrar los resultados

6.3. Resultados de los experimentos

Los resultados obtenidos durante los experimentos se dividen en tres bloques.

Resultados ensayos preliminares

- *Blancos*, se estudia la importancia de la combinación de los reactivos para comprobar que en ausencia de uno o varios de ellos la reacción no se lleva a cabo o sucede a una velocidad muy inferior.
- *Experimentos Fenton y foto-Fenton sin dosificación*, se analiza la eficiencia de los procesos estudiados.
- *Experimentos foto-Fenton con dosificación*, se varía la concentración de peróxido de hidrógeno y el tiempo de dosificación y se relacionan con las variables on line.

6.3.1. Resultados ensayos preliminares

Se han realizado 3 tipos de ensayos preliminares para poner en contexto lo hecho en los ensayos del diseño experimental.

- a) Blancos sin Fe^{2+} para justificar su necesidad para la degradación de PCT.
- b) Comparación de la reacción foto-Fenton respecto a la Fenton.
- c) Comparación experimento con y sin dosificación.

Antes de realizar los experimentos con dosificación se han analizado los resultados obtenidos por Ortega (2012) ya que utilizó igualmente paracetamol como contaminante, en ellos concluía:

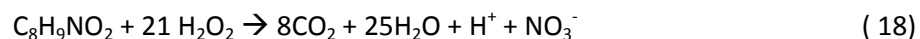
- 1) La reacción foto-Fenton es más rápida y por lo tanto, más eficiente que la Fenton.
- 2) Es importante una buena relación contaminante y reactivos Fenton

Antes de analizar diferentes patrones de dosificación se han analizado los experimentos de Sanz (2015) y se ha observado:

- 1) Es necesaria una adición inicial de H_2O_2 para que la reacción empiece.
- 2) Es necesaria una buena relación contaminante reactivos durante todo el tiempo de reacción.

6.3.1.1. Blancos en ausencia de Fe²⁺

Los blancos sin hierro se han realizado con diferentes concentraciones de H₂O₂, estas concentraciones han sido escogidas teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción del paracetamol.



Para una concentración de 40 mg/L de PCT, la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrogeno es de 189 mg/L. Se decidió realizar los blancos mostrados en la Tabla 7.

Tabla 7: concentraciones de los reactivos usados en los blancos

| CODIGO BLANCOS | PCT (mg/L) | Fe ²⁺ (mg/L) | H ₂ O ₂ (mg/L) | LUZ |
|----------------|------------|-------------------------|--------------------------------------|-----|
| 40_0_378_OFF | 40 | 0 | 378 | NO |
| 40_0_378_ON | 40 | 0 | 378 | SÍ |
| 40_0_756_OFF | 40 | 0 | 756 | NO |
| 40_0_756_ON | 40 | 0 | 756 | SÍ |

Las concentraciones de H₂O₂ escogidas para la realización de los blancos en ausencia de hierro han sido 378 y 756 mg/L, estos valores corresponden a 2 y 4 veces el valor estequiométrico del H₂O₂, respectivamente. Se han usado estos valores debido a que se trata de un diseño experimental, por lo tanto a partir del valor estequiométrico se han hecho ensayos con valores superiores para estudiar el efecto de la concentración del peróxido de hidrógeno en la eficiencia del proceso. Debido a que es contraproducente usar una cantidad excesivamente alta de H₂O₂ (aparición de reacciones ineficientes), se usa el valor estequiométrico como referencia.

Los ensayos mostrados en la Tabla 7 se han realizado dos veces cada uno, para un total de 8 ensayos, de esta forma se reducen los posibles errores experimentales (tanto humanos como de equipos).

Se han realizado gráficos comparativos entre los diferentes ensayos para cada una de las variables estudiadas en este proyecto: PCT, TOC, H₂O₂.

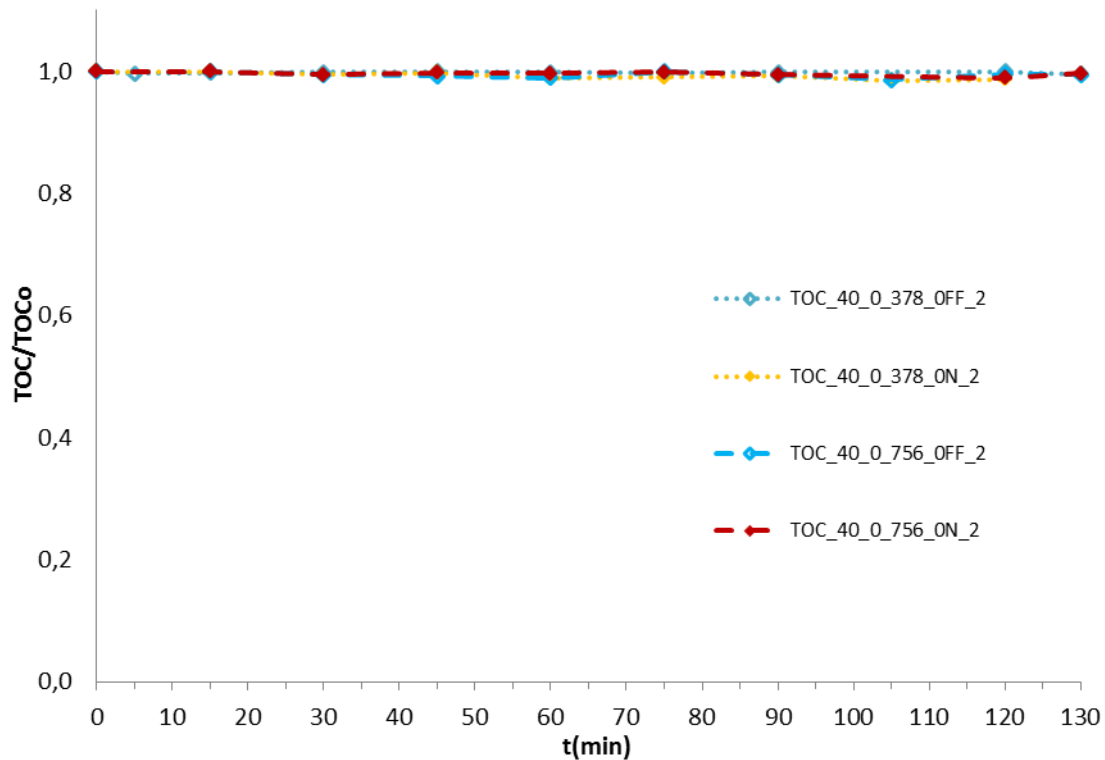


Figura 18: Evolución del TOC (correspondiente a 40mg/L de paracetamol) con adiciones iniciales de peróxido de hidrógeno de 378 y 756 mg/L con y sin luz. Experimentos realizados por duplicado.

En la Figura 18, vemos como en ausencia de hierro, el peróxido de hidrógeno no degrada la materia orgánica presente en el agua.

Además, también se observa como la concentración del H_2O_2 no es influyente si no se dispone de hierro para realizar la reacción Fenton o foto-Fenton.

Los valores de TOC se han mantenido constantes a lo largo de todos los ensayos, tanto con presencia de radiación UV como sin ella, por lo tanto se concluye que en ausencia de la sal de hierro para realizar la reacción Fenton o foto-Fenton, no es posible mineralizar el paracetamol.

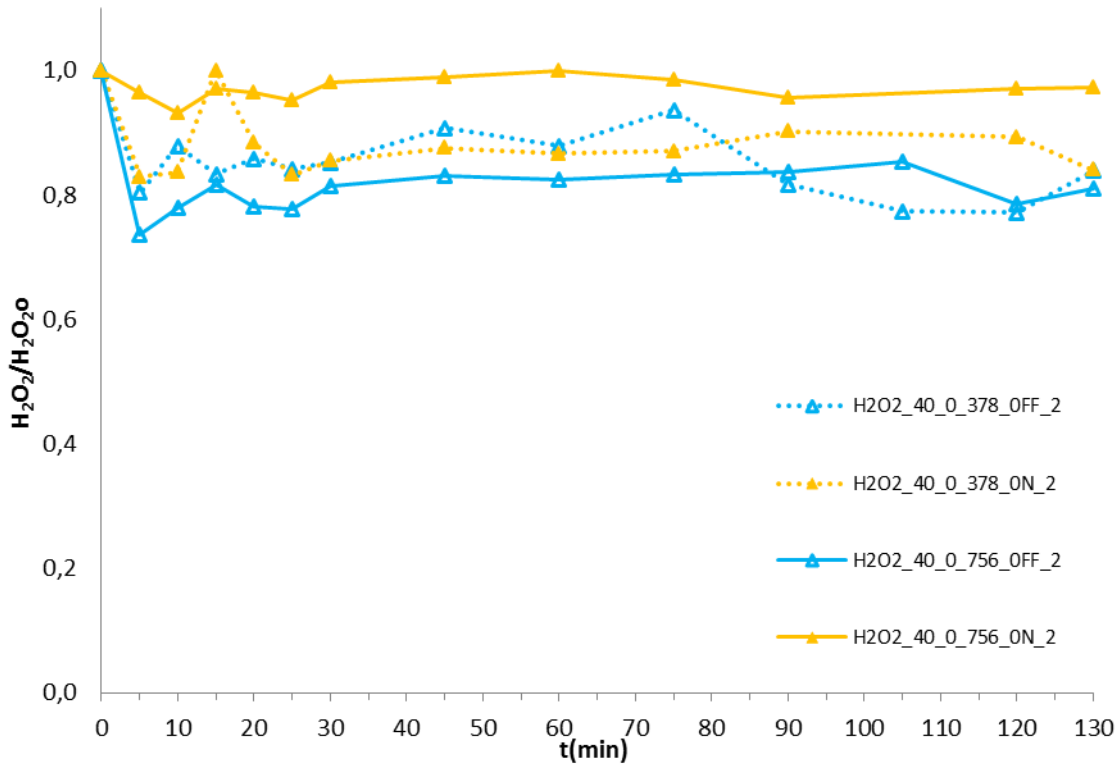


Figura 19: Evolución del H_2O_2 a una concentración de 378 y 756 mg/L, con 40 mg/L de PCT y sin hierro

A falta de hierro en la mezcla, la concentración de H_2O_2 se ve inalterada durante todo el tiempo.

El consumo que se produce en algunos ensayos al inicio del experimento puede ser debido a la oxidación directa del paracetamol.

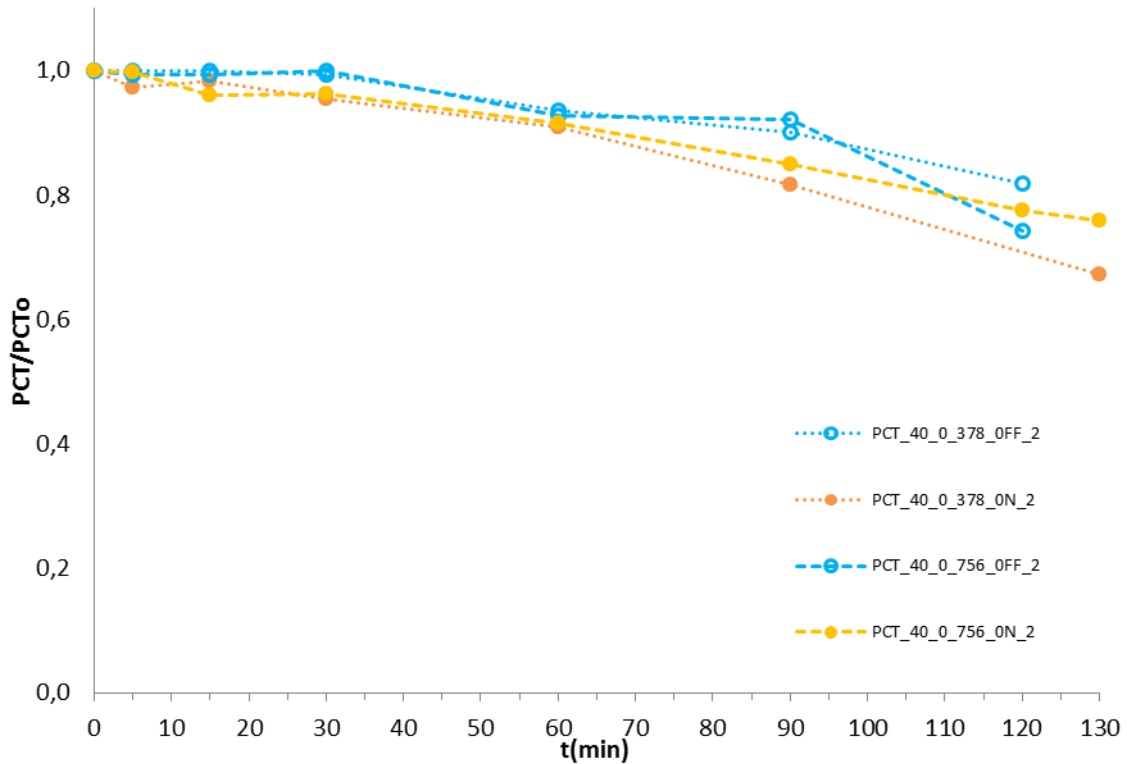


Figura 20: degradación del paracetamol con 378 Y 756 mg/L de H_2O_2 , con 40 mg/L de PCT y sin hierro

En la figura 20, se puede observar la degradación del paracetamol en ausencia de hierro, con una concentración de peróxido de hidrógeno de 378 mg/L y 756 mg/L.

Se aprecia como la degradación al cabo de 130 minutos es de apenas el 37% en el mejor de los casos.

La influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno tampoco es significativa para la degradación de paracetamol en ausencia de hierro, tal y como se observa en la figura 20, donde a los 130 minutos la degradación media de los ensayos está entorno al 30%.

Esta degradación que sufre el paracetamol en ausencia de hierro, se debe a una oxidación directa a consecuencia de la presencia de H_2O_2 en la disolución, tal y como se comentó en la figura 19.

6.3.1.2. Comparación reacción Fenton y foto-Fenton sin dosificación

El grupo CEPIMA ha hecho multitud de ensayos Fenton y foto-Fenton con los cuales concluyeron que la reacción foto-Fenton es más eficiente.

A continuación se muestra un gráfico comparativo entre un ensayo realizado con y sin presencia de radiación UV en el que se corrobora lo concluido por el grupo.

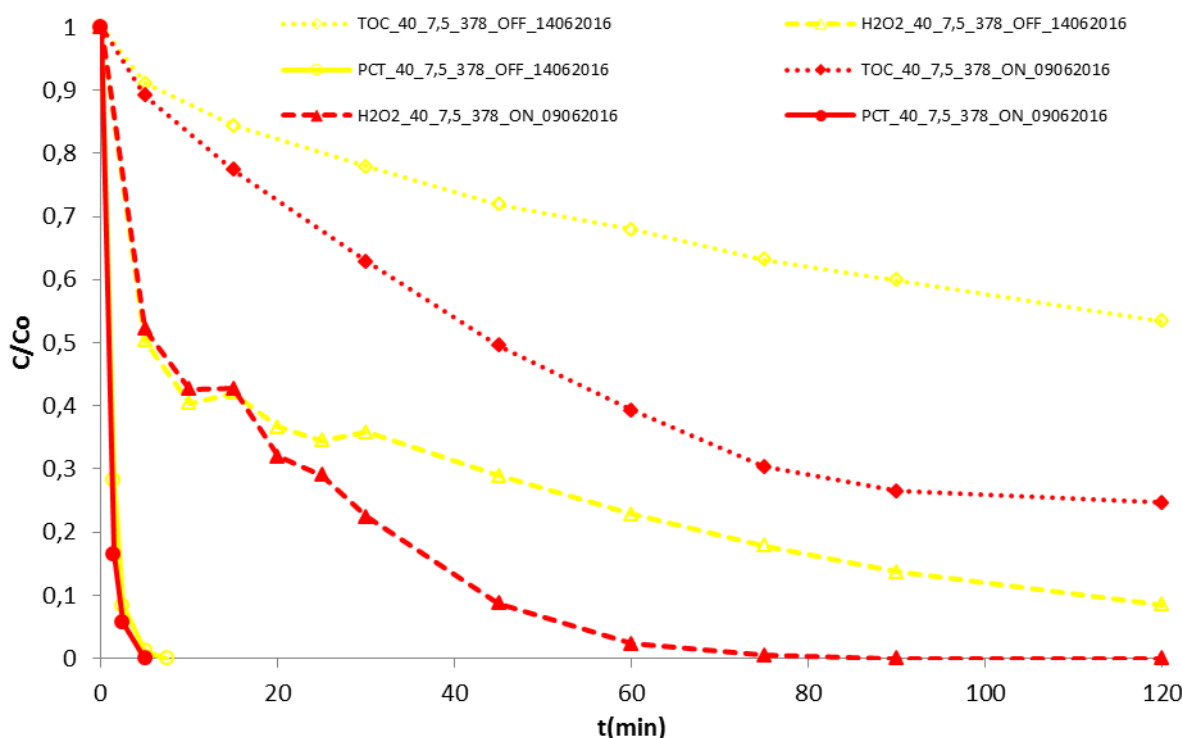


Figura 22: comparación de la reacción Fenton y foto-Fenton para un experimento con 40 mg/L de PCT, 7.5 mg/L de Fe^{2+} y 378 mg/L de H_2O_2

Lo más representativo de la figura anterior es la degradación del TOC y el consumo de H_2O_2 . La degradación de materia orgánica es de un 28% más en caso de la reacción foto-Fenton al cabo de 120 minutos de experimento.

El resultado concuerda con lo esperado, debido a que el $Fe(II)$ se reduce más rápidamente cuando absorbe luz por debajo de los 400 nm, lo que provoca que vuelva a empezar el proceso de oxidación del $Fe(II)$ y la reducción del H_2O_2 , liberando más radicales hidroxilo.

Podemos ver como el peróxido de hidrógeno se termina a los 70 minutos en el caso en el que hay radiación UV, mientras que en el caso en el que no hay, no se consume el H_2O_2 totalmente, sin embargo la pendiente de degradación del TOC en los momentos finales es prácticamente

cero. Se consume más H_2O_2 en la reacción foto-Fenton debido a que la regeneración del Fe^{2+} es más rápida en presencia de radiación UV.

La degradación de paracetamol en ambos casos es total, se degrada completamente. Además, en ambos casos es muy rápida, 5 y 7,5 minutos para la reacción foto-Fenton y Fenton respectivamente.

6.3.1.3. Comparación reacción foto-Fenton con y sin dosificación

Una vez se ha corroborado que la reacción foto-Fenton es más eficiente que la Fenton, se compara un experimento foto-Fenton hecho sin dosificación con un hecho con dosificación.

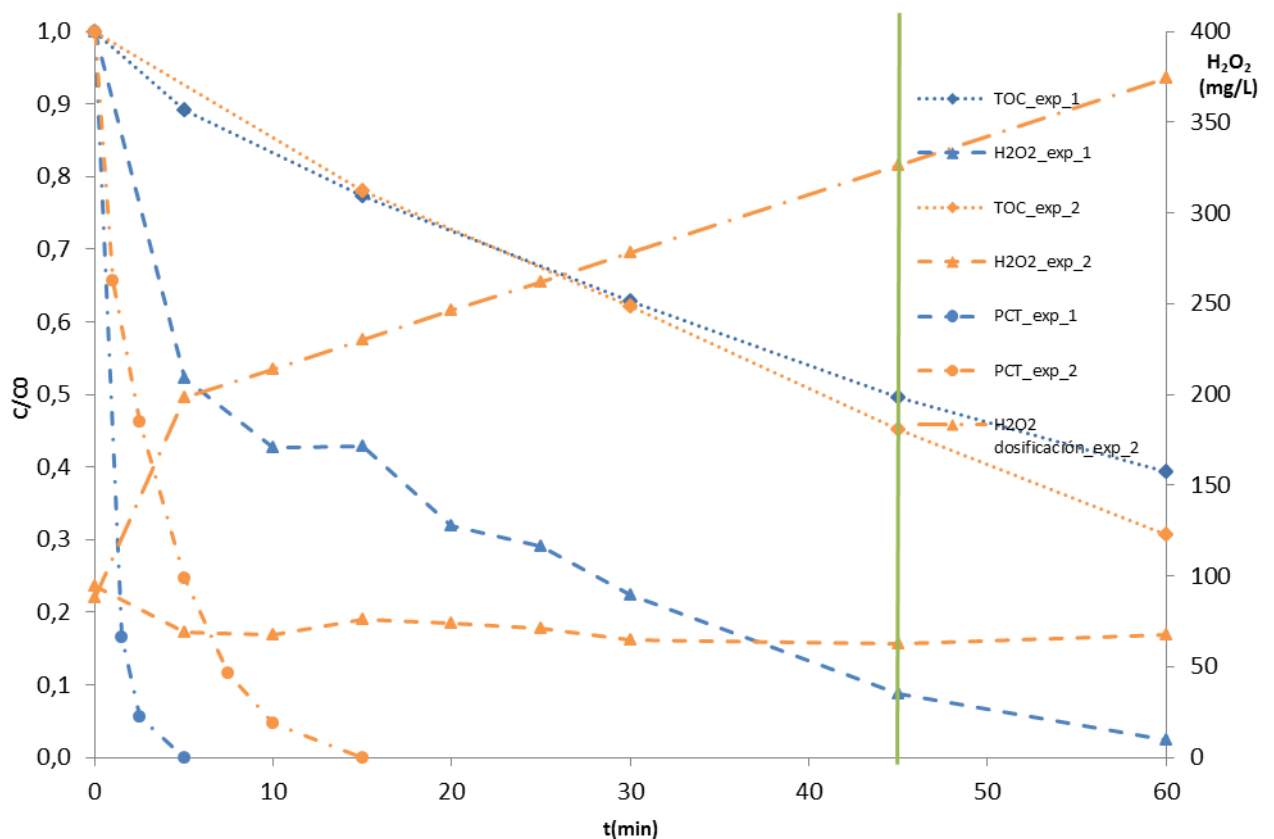


Figura 23: comparación del ensayo 40_7.5_378_ON con H_2O_2 añadido al inicio del ensayo en el experimento 1 (exp_1) y dosificado en el ensayo 2 (exp_2)

En la figura anterior se comparan los resultados obtenidos para un mismo ensayo donde la adición de H_2O_2 es diferente.

Se aprecia como la opción de dosificar permite conseguir mejores resultados en un mismo periodo de tiempo. En el minuto 60, cuando la adición de H_2O_2 del experimento 2 ha

finalizado, la degradación del TOC es de casi un 10% más que cuando la adición se hace toda al inicio.

En el minuto 45, cuando la dosificación del experimento 2 aún se está realizando, vemos como el TOC es menor que el del experimento 1, es decir que con una menor cantidad de H₂O₂ añadida, se ha conseguido un TOC menor. Si se considerase que ese TOC ya es inofensivo para el medioambiente, se habría encontrado un perfil de dosificación más efectivo, ya que se estaría ahorrando H₂O₂.

Viendo el perfil que sigue el H₂O₂ residual en ambos casos, vemos que en el caso del experimento 2 sigue una trayectoria constante hasta la finalización de la adición, eso es indicativo que el H₂O₂ consumido y añadido está compensado.

La descomposición del PCT es más rápida en el caso que la adición de H₂O₂ se realice toda al inicio, en concreto, desaparece a los 5 minutos, mientras que con esta dosificación, esto ocurre a los 15 minutos. Se tiene que tener en consideración, que a los 15 minutos, solo se ha adicionado un 61.5% del total, es decir que el H₂O₂ gastado para degradar el PCT es menor. Para comparar bien se debería calcular el paracetamol degradado por unidad de peróxido de hidrogeno añadido. También es importante resaltar que en función del objetivo del tratamiento puede interesar minimizar el consumo de reactivo (coste) aunque se incremente el tiempo de degradación del PCT (pues en general, este contaminante, en pocos minutos se suele degradar por completo)

6.3.2. Ensayos foto-Fenton con dosificación

6.3.2.1. Ensayos con protocolo

Sanz (2015) realizó ensayos con dosificación de H₂O₂ en reacciones Fenton y foto-Fenton para la degradación de paracetamol. En su diseño experimental, mantuvo constante la concentración de paracetamol, hierro y H₂O₂, 40, 5 y 378 mg/L respectivamente, y fue variando la cantidad inicial añadida de forma puntual así como el tiempo de inicio de la dosificación (t_{ini}). La dosificación se realizó en todos los casos por un tiempo de 60 minutos siguiendo el esquema de la siguiente figura.

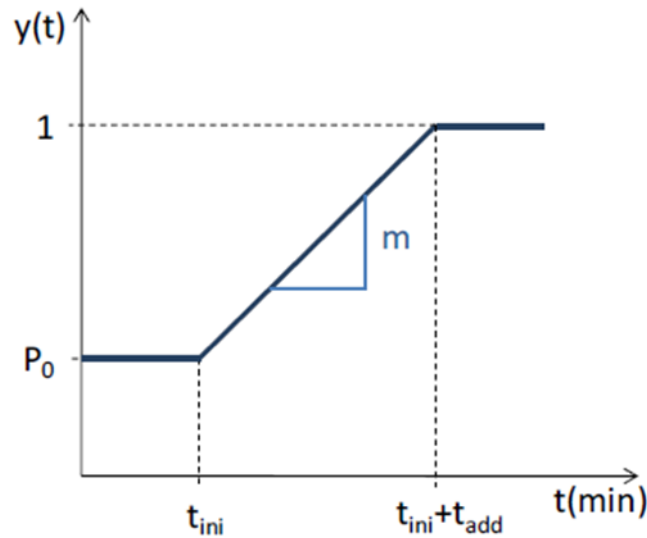


Figura 24: esquema de dosificación para los ensayos de Sanz (2015)

El resultado más eficiente que consiguió se detalla a continuación:

- 20% de H_2O_2 debe ser añadido de forma puntual al inicio del ensayo
- La dosificación debe empezar desde el minuto 0.

A continuación se muestra una figura en la que se compara el resultado más eficiente encontrado por Sanz (2015) con un ensayo sin dosificación.

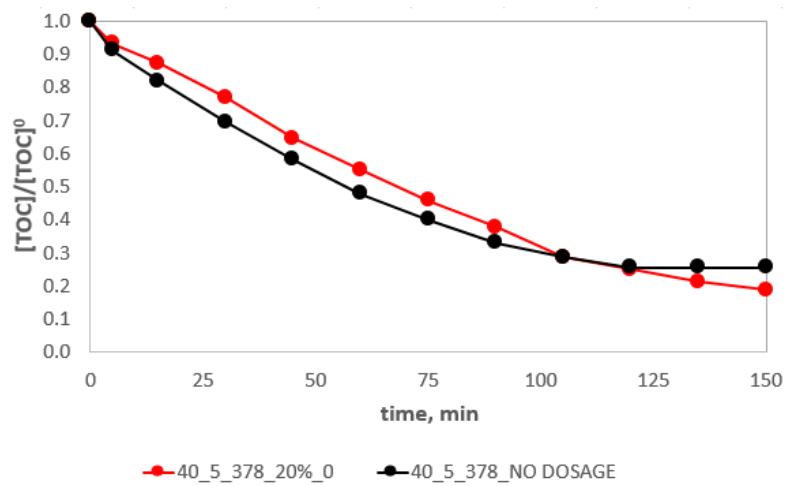


Figura 25: evolución del TOC normalizado para la comparación de la mejor dosificación encontrada ($[H_2O_2]_0=20\%$ y $t_{ini}=0$, línea roja), con un experimento sin dosificar

Aunque las diferencias entre la línea roja y negra no sean excesivamente grandes, sí que es verdad que al final del ensayo, el experimento con dosificación consigue mejores resultados.

6.3.2.2. Ensayos sin protocolo

Después de los ensayos preliminares y los ensayos con dosificación con protocolo, a continuación se mostrarán los resultados de ensayos en los que no se ha seguido ningún protocolo para determinar la dosificación a seguir. Sin embargo se han usado como punto de partida los resultados mostrados en los apartados anteriores.

La dosificación se ha realizado con una bomba peristáltica, y las rectas de dosificación necesarias se programaron en el ordenador a través del operador SCADA.

El operador SCADA acepta un total de 32 rectas de dosificación por ensayo. En cada recta se estipula la cantidad a dosificar y el tiempo de la dosificación (tal como vemos en la Figura 26).

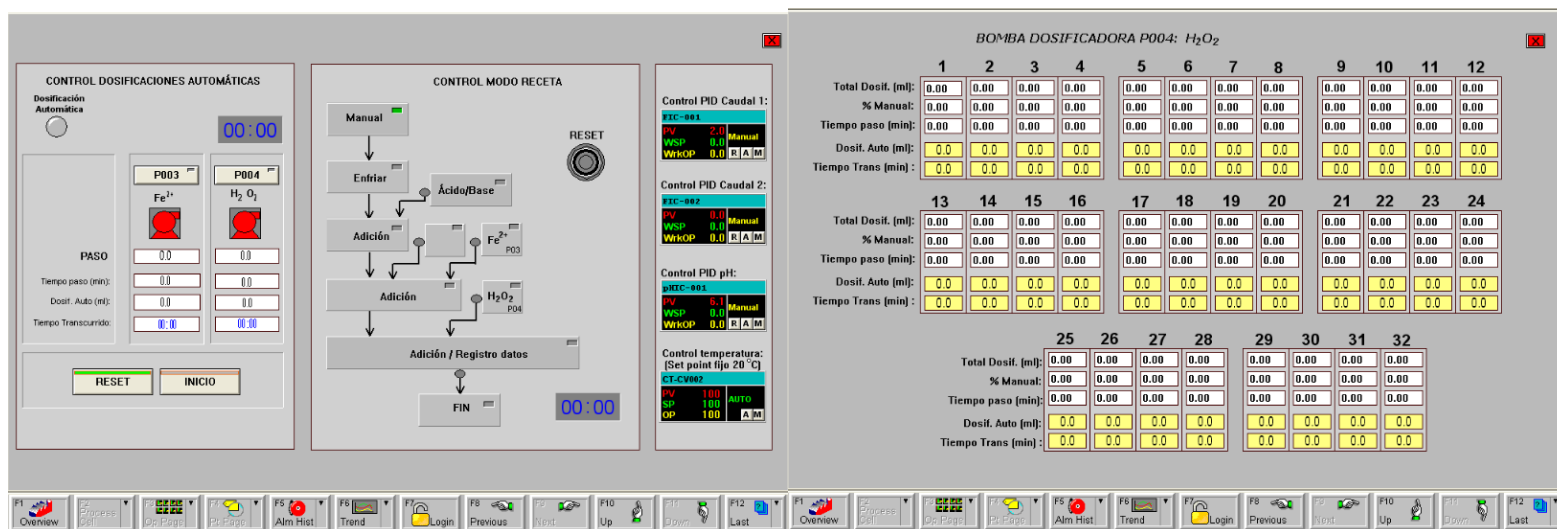


Figura 26: apariencia del operador SCADA para la selección de la bomba peristáltica y para la configuración de las rectas de dosificación

Antes de realizar los ensayos de dosificación se comprobó que las bombas peristálticas funcionaran correctamente y añadían el volumen estipulado en el tiempo correcto.

Se testearon las bombas peristálticas 3 y 4 con las siguientes conclusiones:

- *Bomba peristáltica 3*: el volumen añadido es mucho mayor al programado, su uso queda imposibilitado para los ensayos al no poder tener constancia del volumen total

añadido, ni del tiempo que emplea para dosificar la cantidad deseada en caso de llenar la probeta con la cantidad de H_2O_2 exacta.

Bomba peristáltica 4: funciona correctamente con caudales mayores a 0,15 mL/min.

Los experimentos realizados con dosificación sin protocolo se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 8: descripción de los ensayos planteados

| Experimento | [PCT] | [Fe ²⁺] | [H ₂ O ₂] _{TOT} | LUZ | H ₂ O ₂ inicial (mL) | Rectas dosificación H ₂ O ₂ | Color de la línea y el marcador |
|------------------------|-------|---------------------|---|-----|--|---|---------------------------------|
| 40_7.5_530_ON_24112017 | 40 | 7.5 | 528 | SÍ | 4 | a) 20 mL de 0 a 90 min | Verde |
| 40_7.5_530_ON_30112017 | 40 | 7.5 | 530 | SÍ | 4 | b) 13 mL de 0 a 30 min | Azul claro |
| | | | | | | c) 7 mL de 30 a 90 min | |
| 20_7.5_924_ON_13022018 | 20 | 7.5 | 924 | SÍ | 4 | a) 5 mL de 0 a 3 min | Azul |
| | | | | | | b) 20 mL de 3 a 23 min | |
| | | | | | | c) 13 mL de 23 a 48 min | |
| 40_7.5_530_ON_20022018 | 40 | 7.5 | 530 | SÍ | 4 | a) 20 mL de 0 a 90 min | Granate |
| 40_7.5_378_ON_27022018 | 40 | 7.5 | 378 | SÍ | 4 | a) 5 mL de 0 a 5 min | Verde oliva |
| | | | | | | b) 8 mL de 5 a 60 min | |
| 40_7.5_378_ON_28022018 | 40 | 7.5 | 378 | SÍ | 2 | a) 5 mL de 0 a 10 min | Lila |
| | | | | | | b) 10 mL de 10 a 90 min | |
| 40_7.5_682_ON_05032018 | 40 | 7.5 | 682 | SÍ | 4 | a) 5 mL de 0 a 5 min | Naranja |
| | | | | | | b) 17 mL de 5 a 120 min | |
| | | | | | | c) 5 mL de 160 a 165 min | |
| 20_7.5_198_ON_23032018 | 20 | 7.5 | 198 | SÍ | 2 | a) 3 mL de 0 a 5 min | Rojo |
| | | | | | | b) 4 mL de 5 a 60 min | |
| 40_7.5_572_ON_06042018 | 40 | 7.5 | 572 | SÍ | 4 | a) 5 mL de 0 a 5 min | Rosa |
| | | | | | | b) 17 mL de 5 a 120 min | |

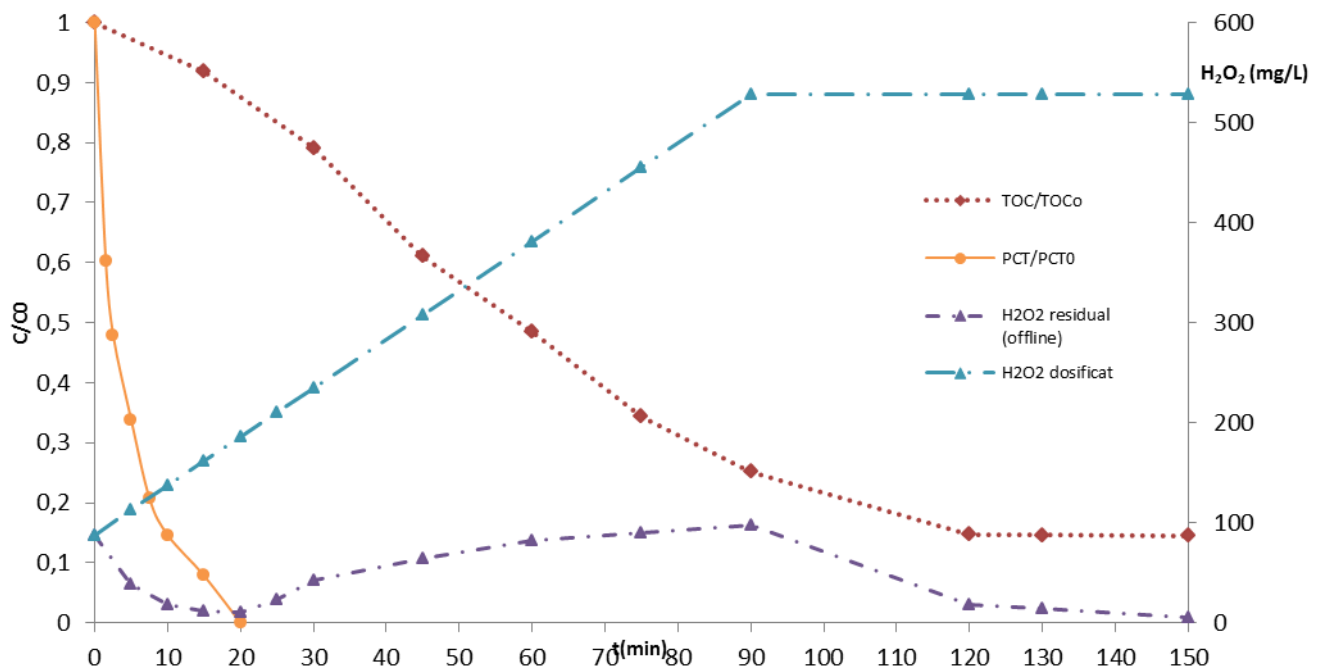


Figura 27: resultados del ensayo foto-Fenton 40_7.5_528_ON_24112017 con dosificación

Las conclusiones que se extraen de la Figura 27 es que al inicio del ensayo, cuando empieza la reacción foto-Fenton, es necesaria una mayor cantidad de peróxido de hidrógeno.

También se observa como la pendiente de degradación del TOC disminuye en cuanto la adición de H_2O_2 finaliza. Una vez que el H_2O_2 presente en la reacción llega a valores cercanos a 0, el TOC se estabiliza.

El paracetamol consigue ser degradado en 20 minutos.

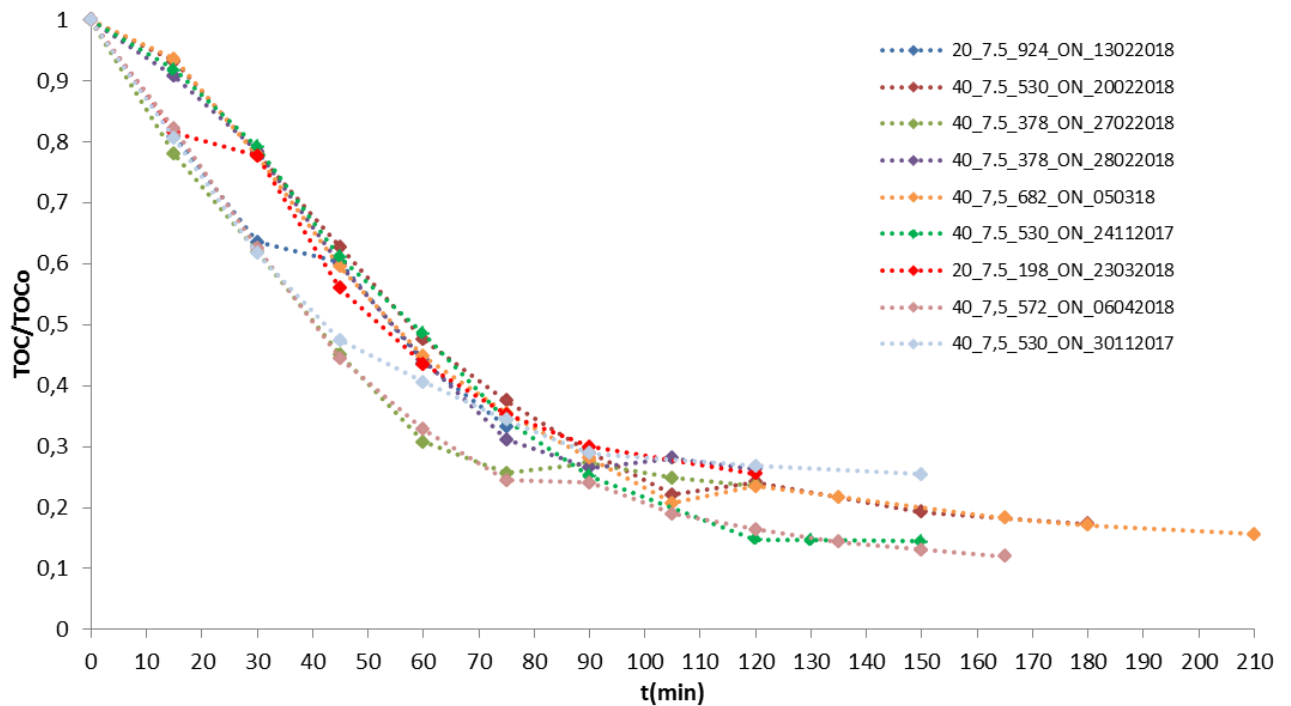


Figura 28: evolución del TOC de los experimentos planteados en la

En el gráfico anterior se aprecia como hay dos tendencias en el inicio de la degradación, una que es más rápida (colores rosa, verde caqui y azul claro y oscuro) y otra en que el inicio de degradación es más lenta. Los ensayos interesantes a analizar en profundidad son aquellos en los que la degradación es más rápida en los primeros minutos. Además de la degradación del TOC, también es importante ver como se degrada el paracetamol (contaminante en la disolución inicial).

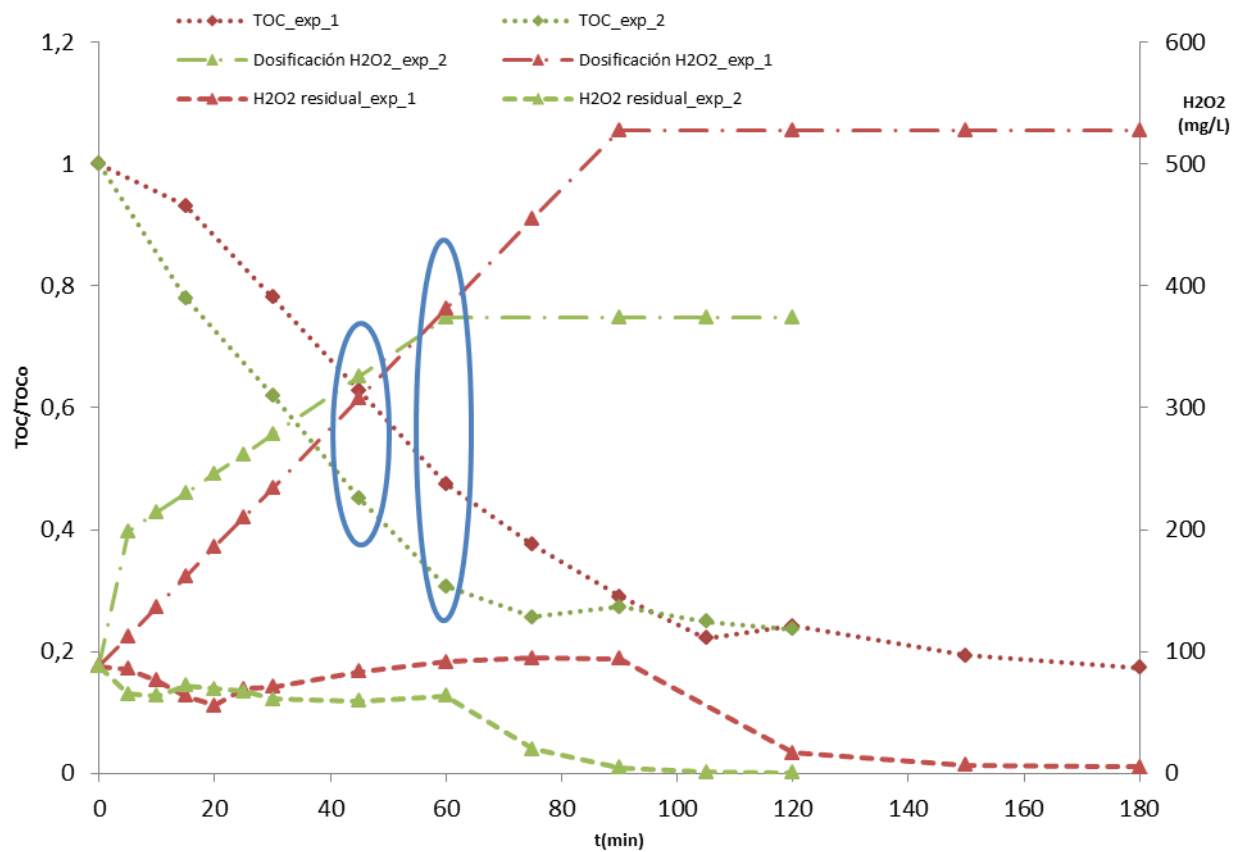


Figura 29: evolución del TOC, H_2O_2 residual, dosificación H_2O_2 para los ensayos 40_7.5_378_ON_27022018 (color verde) y 40_7.5_530_ON_20022018

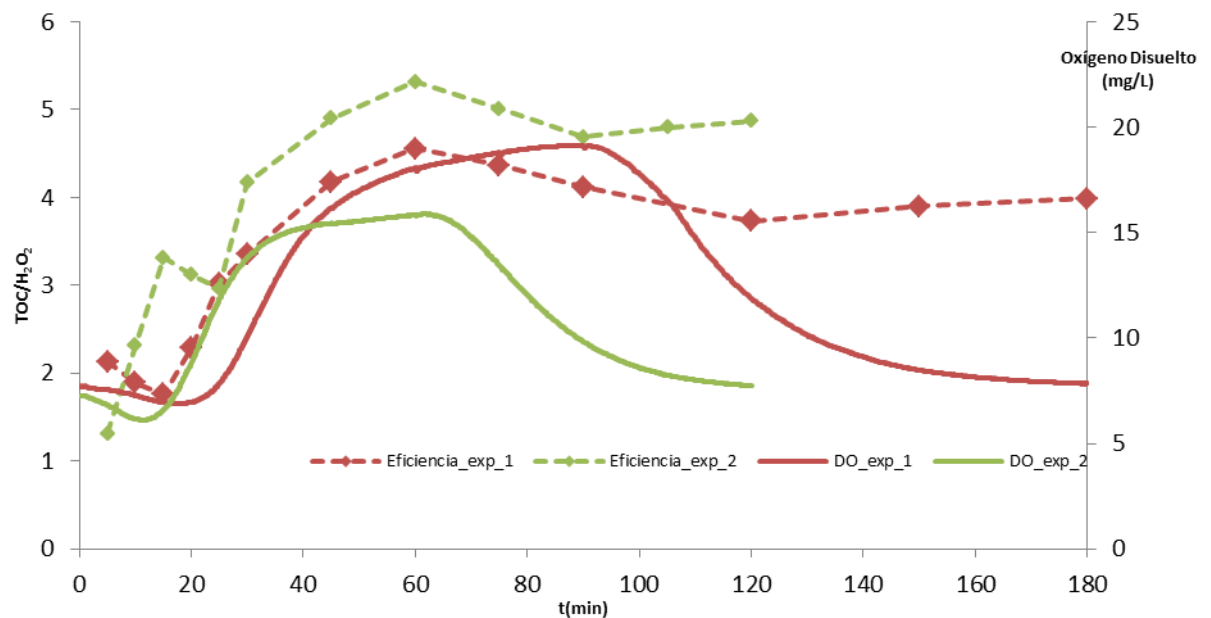


Figura 30: representación de la eficiencia respecto el oxígeno disuelto para los ensayos 40_7.5_378_ON_27022018 (color verde) y 40_7.5_530_ON_20022018

Con la Figura 29 se demuestra que el tipo de dosificación que se lleva a cabo tiene una fuerte influencia en la degradación del TOC. Si nos fijamos en la figura de arriba, vemos como en el minuto 60 se han añadido 378 mg/L y 381 mg/L de H_2O_2 , para el experimento 2 y 1 respectivamente, pero en cambio la degradación varía hasta un 12,5%. Además, el TOC final es prácticamente el mismo con una diferencia de 152 mg/L en la adición de H_2O_2 .

Se confirma la idea de que el tipo de dosificación es influyente en la degradación del TOC.

En la figura 30 podemos ver la eficiencia de los dos ensayos en función del oxígeno disuelto, se puede apreciar la existencia de una relación entre ellos. Sin embargo, no podemos establecer unos valores los cuales nos informen si la reacción está siendo eficiente o por el contrario es mejor detener el experimento. Estableciendo estos valores se podría considerar la automatización de la operación o la monitorización del mismo.

A continuación se establecen unas hipótesis en las que se podría trabajar en futuros proyectos.

- Después de la subida de la DO, el experimento parece no ser eficiente, sin embargo tampoco pierde eficiencia. Se tendría que estudiar que es más conveniente, si parar o continuar.
- Parece ser que el cambio de pendiente de positiva a negativa tiene influencia sobre la eficiencia. Controlar ese valor nos podría informar de cuando deberíamos empezar a dosificar de nuevo.

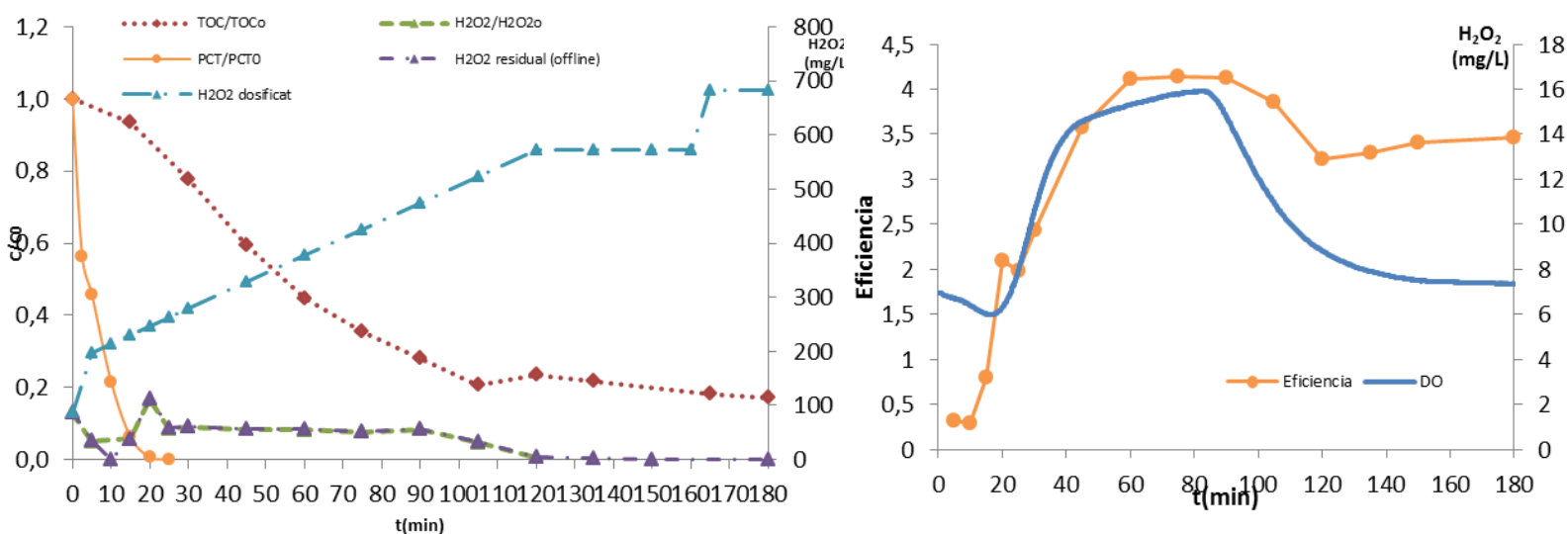


Figura 31: evolución de los datos offline y la eficiencia y DO para el ensayo 40_7.5_682_ON_05032018

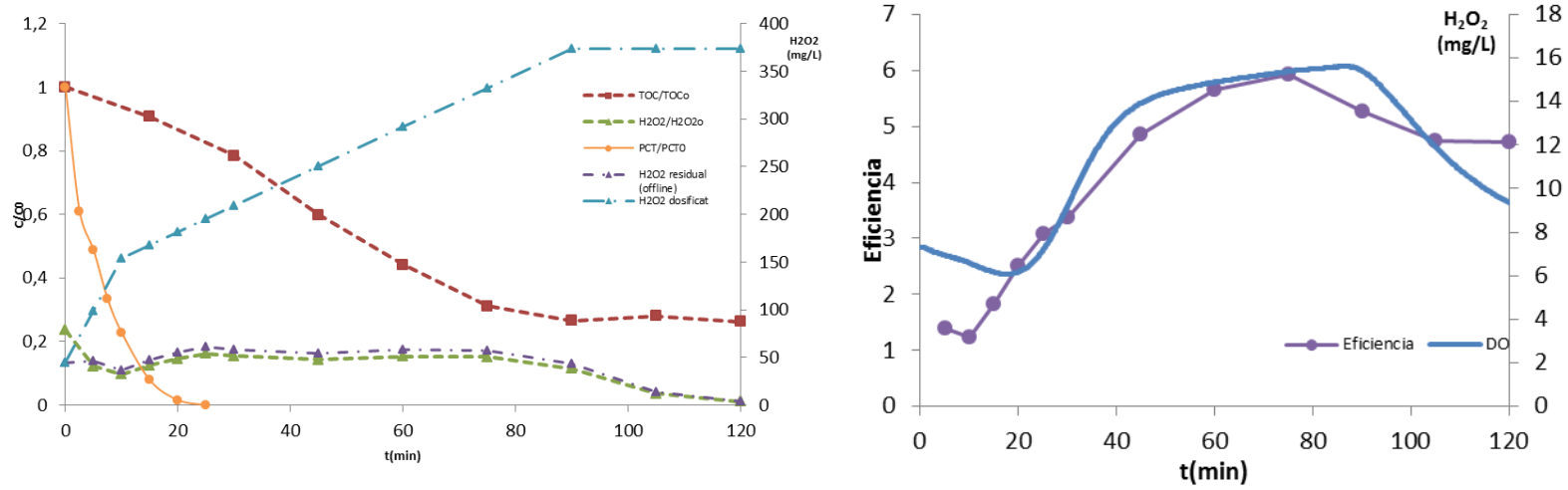


Figura 32: evolución de los datos offline y la eficiencia y DO para el ensayo 40_7.5_378_ON_28022018

En las dos figuras de arriba, se muestran dos ejemplos más donde el perfil que describe el oxígeno disuelto tiene relación con la eficiencia.

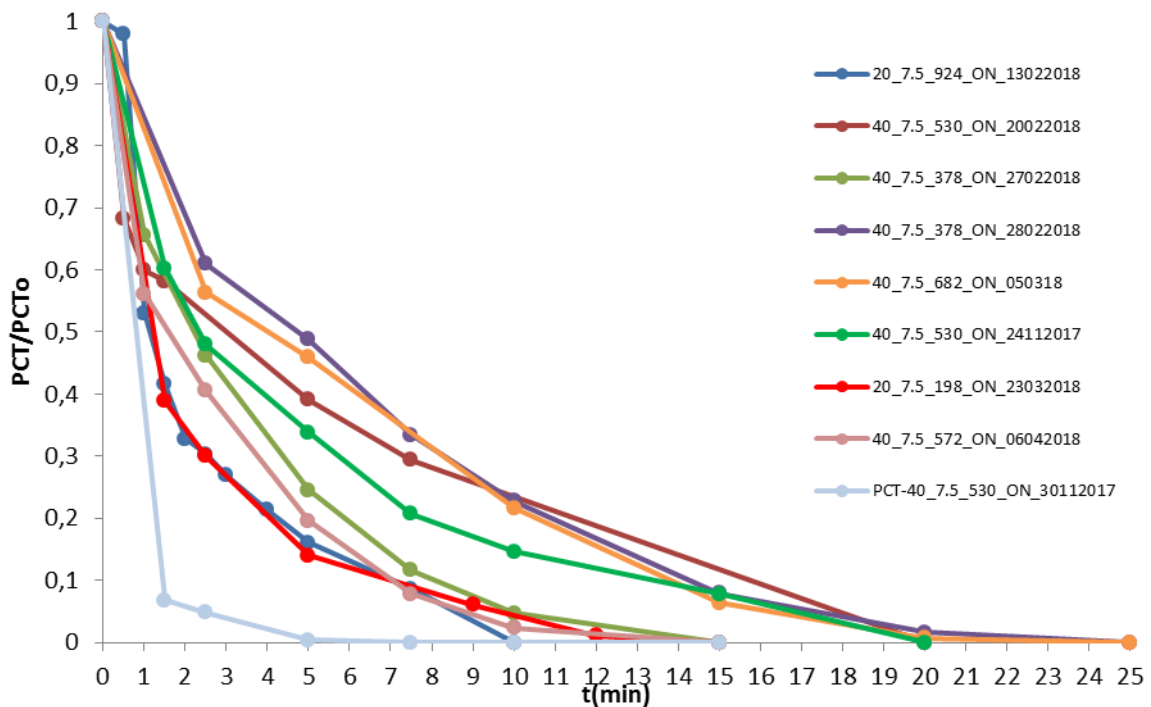


Figura 33: degradación del PCT para los ensayos planteados en la tabla 5

En la Figura 33 observamos que en todos los experimentos la degradación del paracetamol es total, los tiempos oscilan entre el minuto 7,5 y el 25. A continuación se muestra un gráfico de barras en los que se muestra la cantidad de H_2O_2 consumida para degradar el paracetamol.

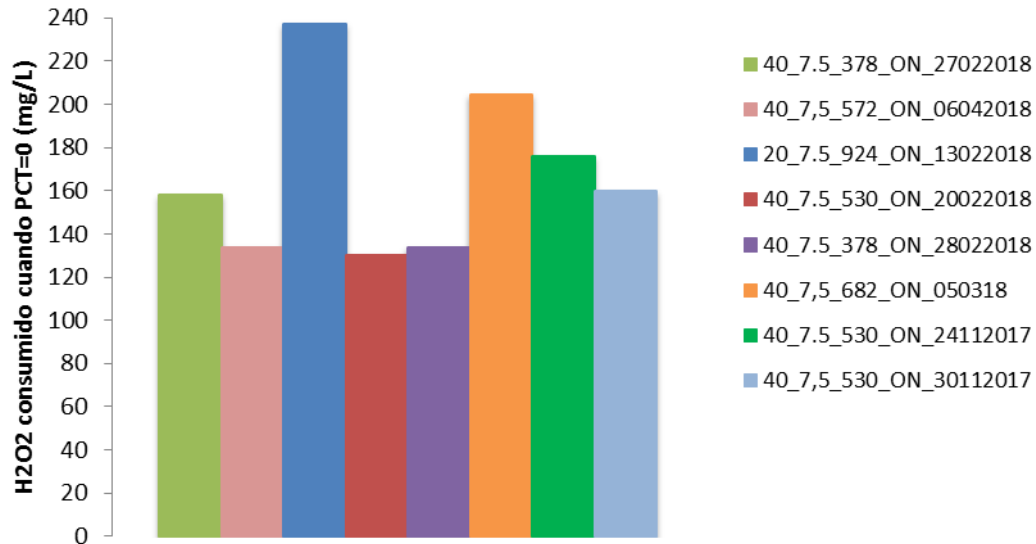


Figura 34: cantidad de H_2O_2 consumida para conseguir degradar todo el paracetamol

La información que obtenemos del gráfico anterior es que en el caso de eliminar el tiempo como variable, el mejor ensayo sería el de color granate, debido a que es el ensayo que ha consumido menos peróxido de hidrógeno para degradar todo el paracetamol.

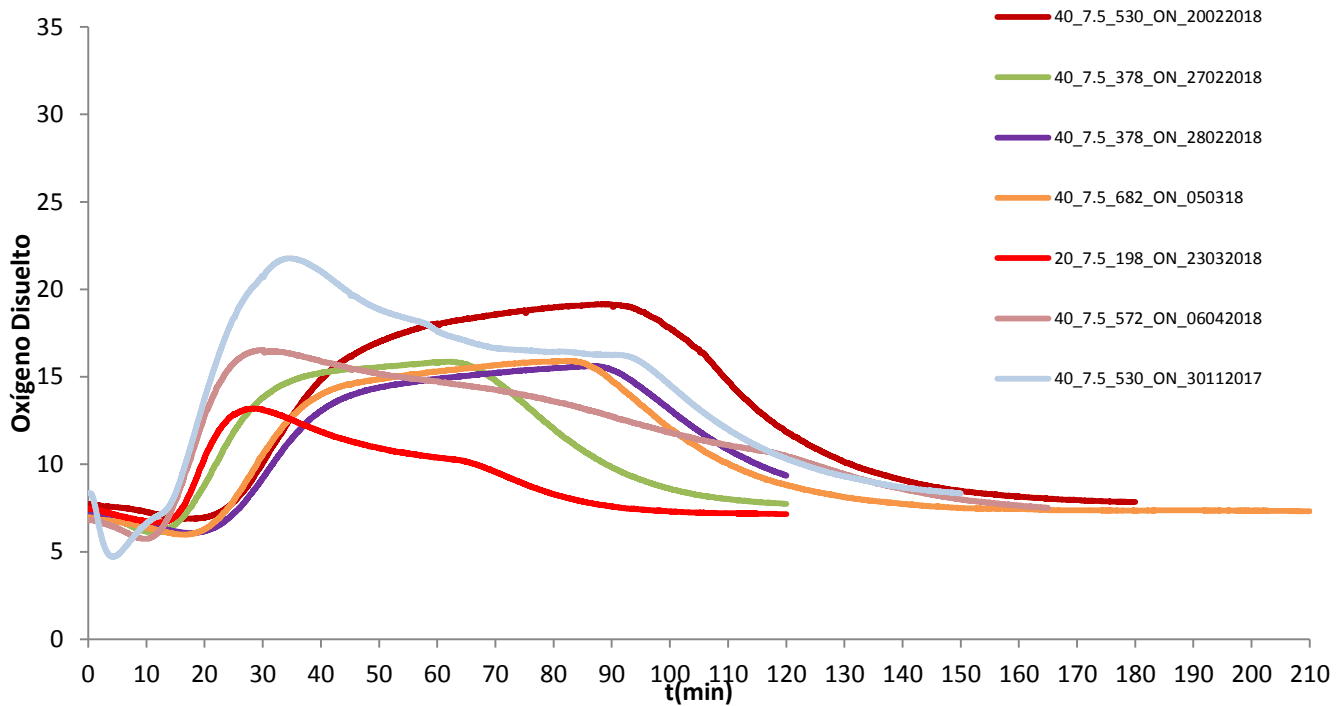
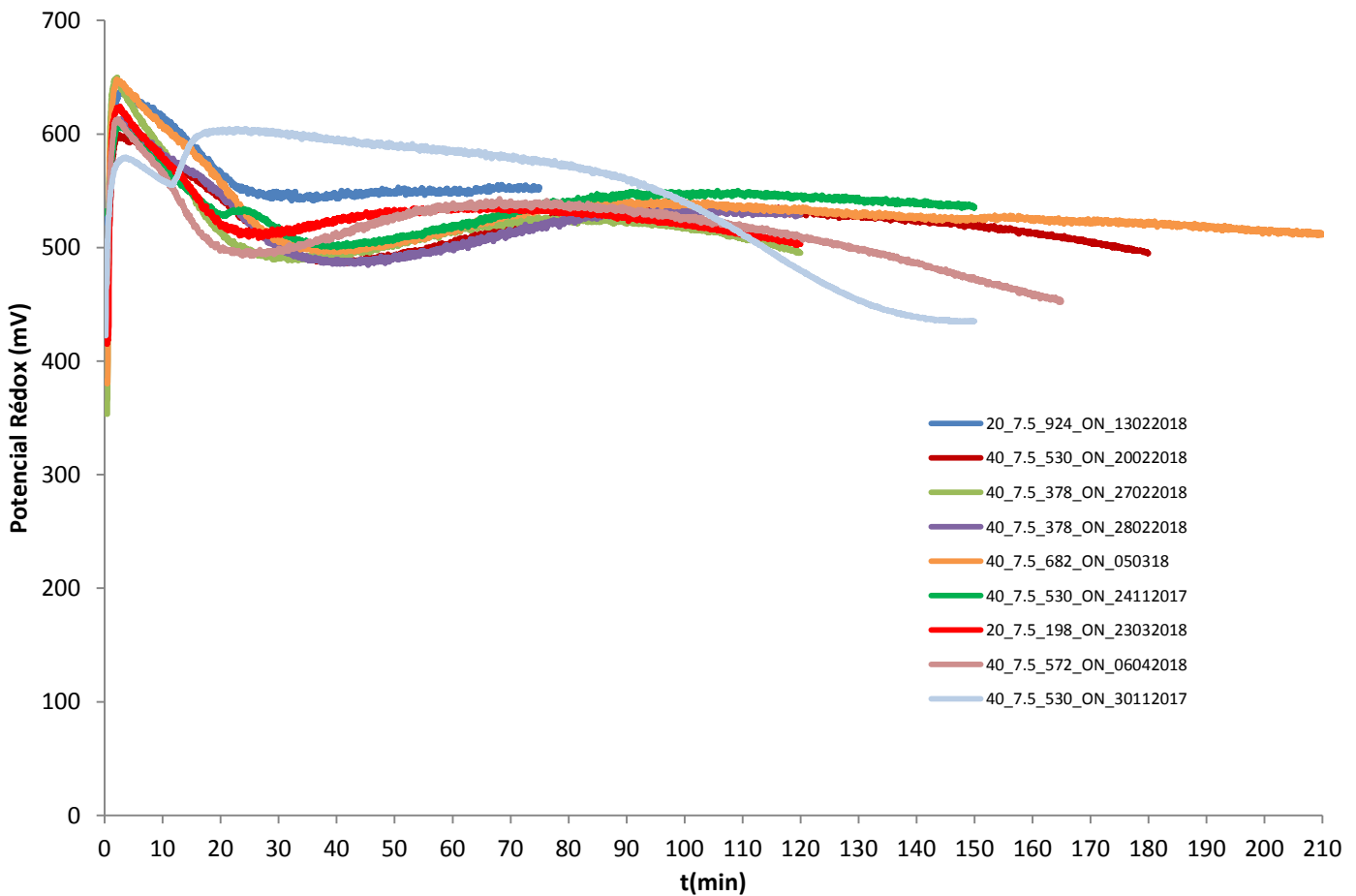


Figura 35: representación de las curvas de oxígeno disuelto de los ensayos planteados en la

En la figura 35 se muestran las curvas obtenidas del oxígeno disuelto a partir de los valores que proporciona el operador SCADA.

La adición de H_2O_2 de las curvas de color rojo, azul claro y rosa, se hizo diluyendo el H_2O_2 . Esta gráfica por lo tanto, lo que nos indica es la alta sensibilidad del sensor de oxígeno disuelto, por lo tanto se tiene que ser muy meticuloso y protocolaria si se quieren obtener datos de oxígeno disuelto.

Potencial Rédox



Las curvas del potencial rédox mostradas en la figura anterior siguen un perfil similar en todos los casos aunque cada una es específica de cada ensayo.

En este proyecto no se ha podido establecer una relación entre el potencial rédox y la degradación de materia orgánica.

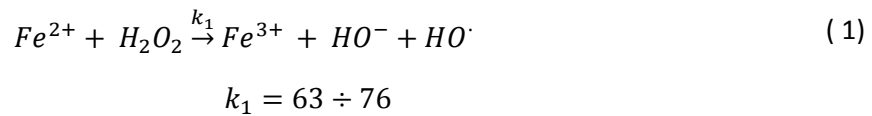
Sin embargo, sí que se cree que puede haber una relación, pero se debería hacer un estudio más matemático y más particular de cada curva, es decir, estudiar la influencia de la pendiente con la que desciende, la curva después del aumento inicial, así como la parábola que describen durante la mayor parte del ensayo.

6.3.2.3. Seguimiento del hierro total y el hierro (II)

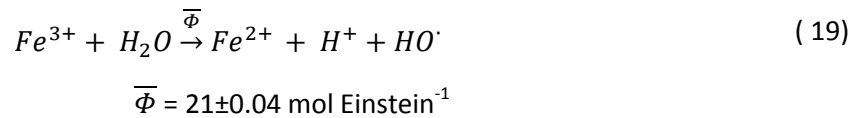
En las reacciones Fenton, el hierro actúa como catalizador de la reacción. El hierro (II) se oxida a hierro (III) y se reduce después a hierro (II) de forma continua, por lo tanto resulta interesante conocer que comportamiento ha tenido el hierro durante un ensayo.

El seguimiento del hierro total permite comprobar si durante la realización del ensayo el hierro ha precipitado, la concentración de hierro total debería ser constante durante todo el ensayo.

Durante los ensayos Fenton y foto-Fenton la mayoría de hierro presente en la disolución se encuentra en forma de Fe³⁺ debido a que la reacción (1) es la más rápida de todas (Simunovic, Kusic, Koprivanac, & Loncaric Bozic, 2011).



Durante ensayos foto-Fenton, cuando la concentración de H₂O₂ alcanza el valor de 0, se puede observar el cambio de Fe³⁺ a Fe²⁺ debido a que la reacción (1) deja de actuar, es entonces cuando la generación de Fe²⁺ es mejorada a causa de la reacción foto-Fenton debido a la luz (reacción (20)) (Simunovic, Kusic, Koprivanac, & Loncaric Bozic, 2011).



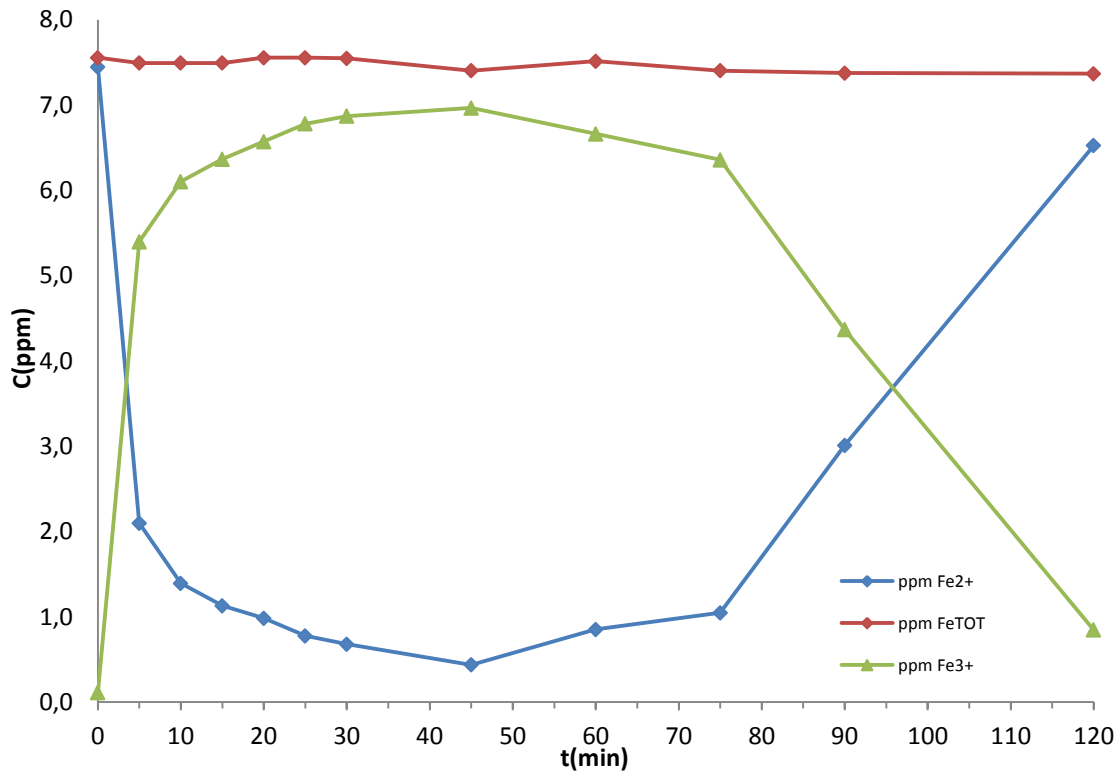
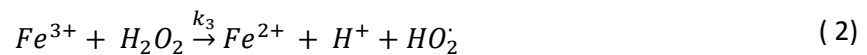


Figura 37: evolución del hierro total, el hierro (II) y el hierro (III) para un ensayo foto-Fenton con 40 mg/L de PCT, 7.5 mg/L de hierro y 378 mg/L de H_2O_2 sin dosificación

A diferencia de la reacción foto-Fenton (figura 37), en la reacción Fenton, cuando no hay luz para la generación de Fe^{2+} , la única reacción para generar el Fe^{2+} es la reacción (2), que como se puede observar, su constante cinética (k_3) es mucho más pequeña que en la reacción (20). Debido a esto en la figura 38, no se puede observar el cruce de Fe^{3+} a Fe^{2+} , a diferencia de la figura 37 que se puede observar en el minuto 95.



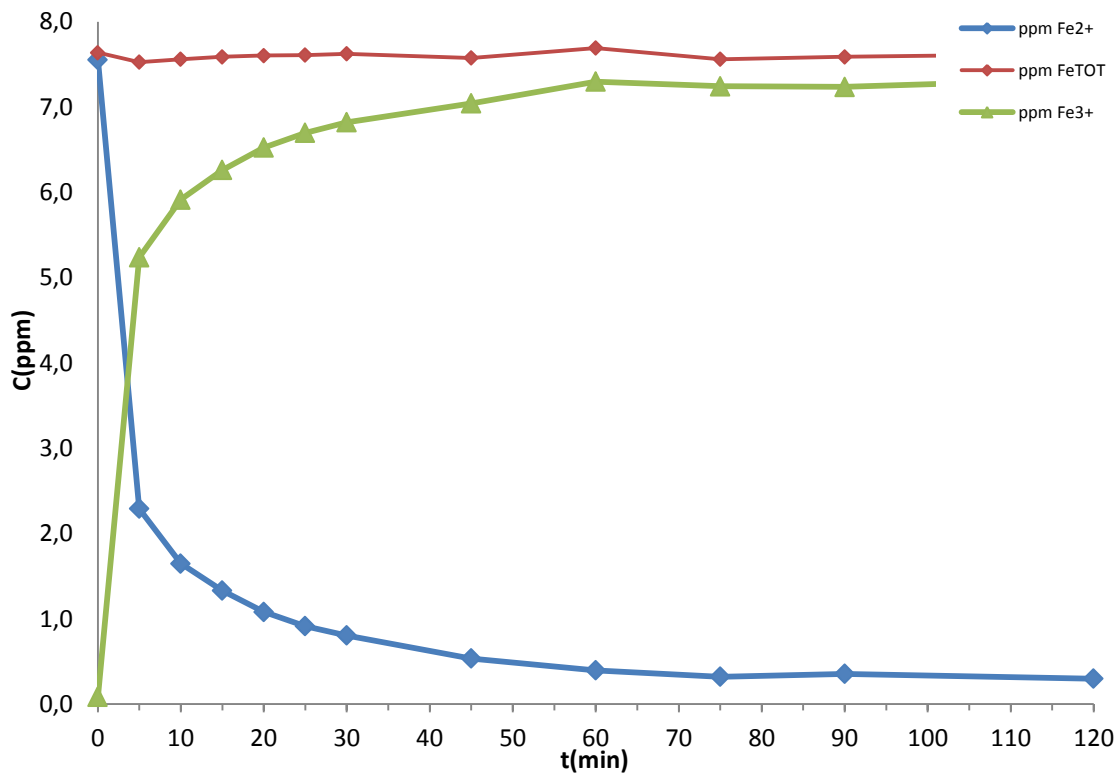


Figura 38: evolución del hierro total, el hierro (II) y el hierro (III) para un ensayo Fenton con 40 mg/L de PCT, 7.5 mg/L de hierro y 378 mg/L de H_2O_2 sin dosificación

En el caso de ensayos con dosificación, puede que se observe el cambio de Fe^{3+} a Fe^{2+} si no se dosifica durante todo el ensayo y el H_2O_2 llega a agotarse (figura 38). Sin embargo, si se dosifica durante todo el ensayo, no se podrá observar el cambio ya que el H_2O_2 estará presente en todo momento y por lo tanto predominará la reacción (1).

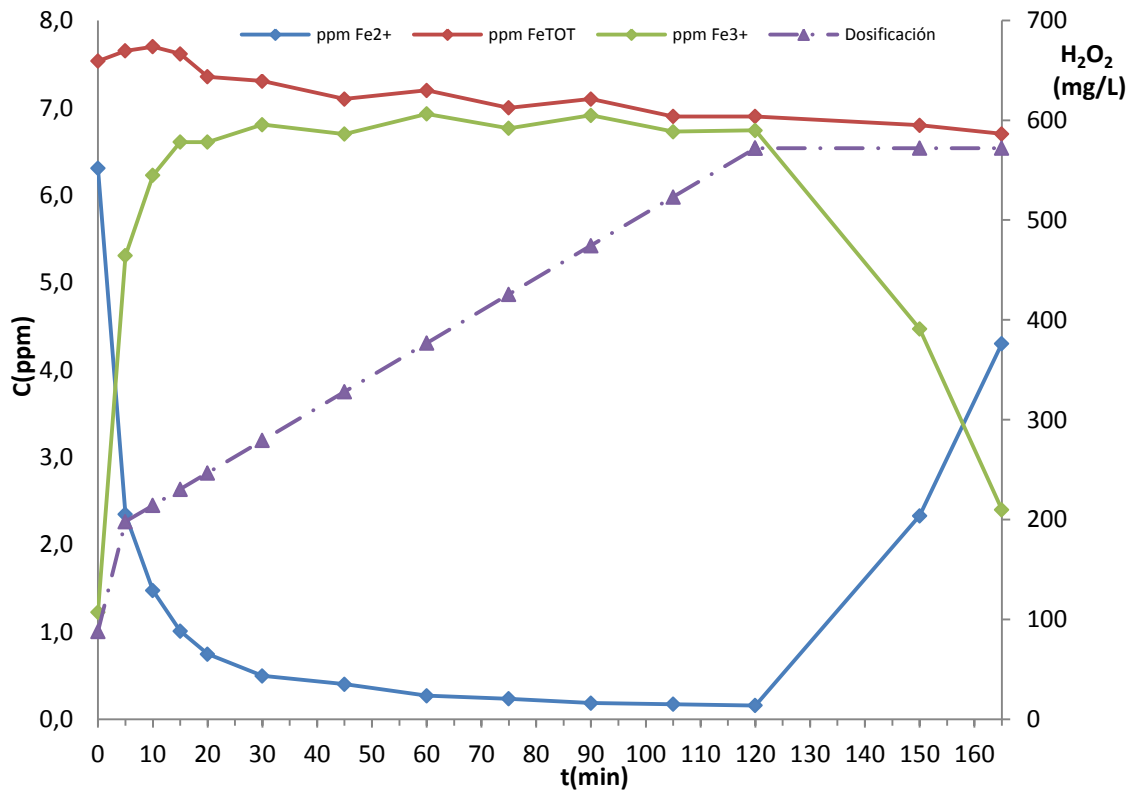


Figura 39: evolución del hierro total, el hierro (II) y el hierro (III) para un ensayo foto-Fenton con 40 mg/L de PCT, 7.5 mg/L de hierro y 572 mg/L de H_2O_2 con dosificación

Como se observa en todos los gráficos mostrados en este apartado, el hierro total se mantiene constante debido a que todos los ensayos fueron realizados al pH óptimo de 2,8, lo que provoca que el hierro no precipite.

6.3.2.4. Intermedios

Durante el seguimiento del paracetamol con el HPLC se observó la aparición de subproductos a los 7 minutos y a los 10 minutos. A través de la literatura, es posible que los subproductos que aparecen sean hidroquinona (tiempo de retención a los 7 minutos) y benzoquinona (tiempo de retención a los 10 minutos).

Se analizaron muestras de ensayos anteriores en el HPLC en las que se añadió hidroquinona para comprobar si el pico que se originaba a los 10 minutos aumentaba. Los resultados fueron inconcluyentes debido a que dependía de la muestra que se analizaba, en algunas parecía que efectivamente era hidroquinona y en otras se descartaba totalmente, por este motivo el estudio de estos subproductos sigue bajo estudio por los integrantes del grupo CEPIMA.

La benzoquinona se obtiene fácilmente por oxidación de la hidroquinona, lo que puede llevar a confusión durante su análisis.

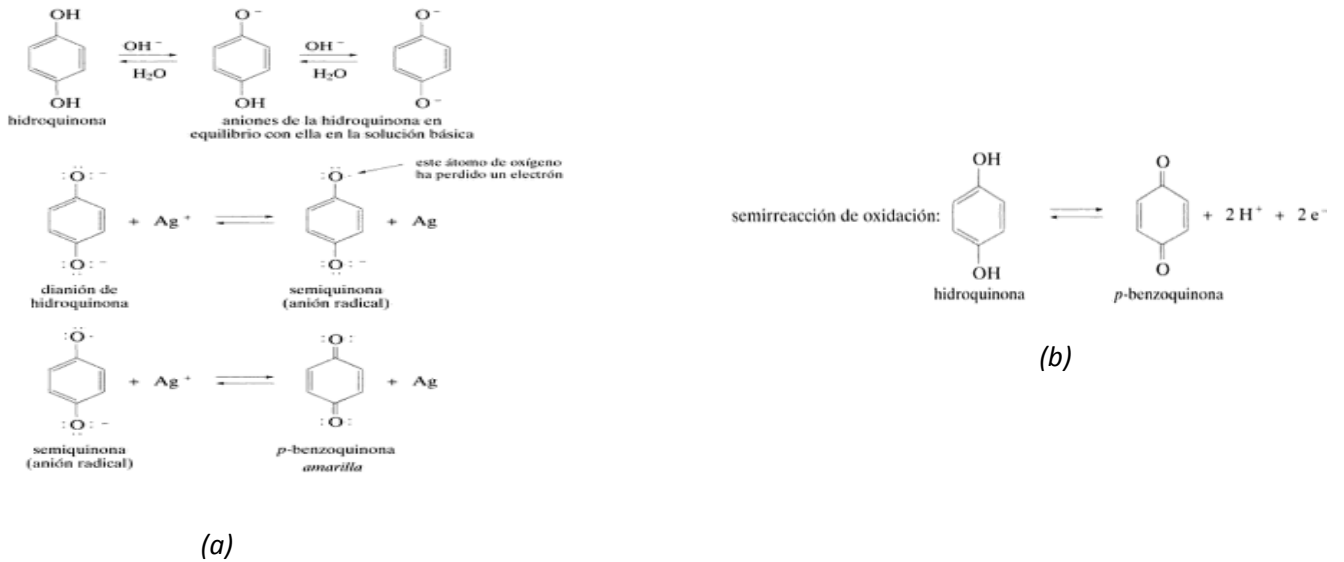


Figura 40: proceso de reacción de hidroquinona a benzoquinona (Ege, 2000)

(a) Proceso desarrollado

(b) Proceso simplificado

Sin embargo, se analizó la evolución de los intermedios durante un ensayo foto-Fenton.

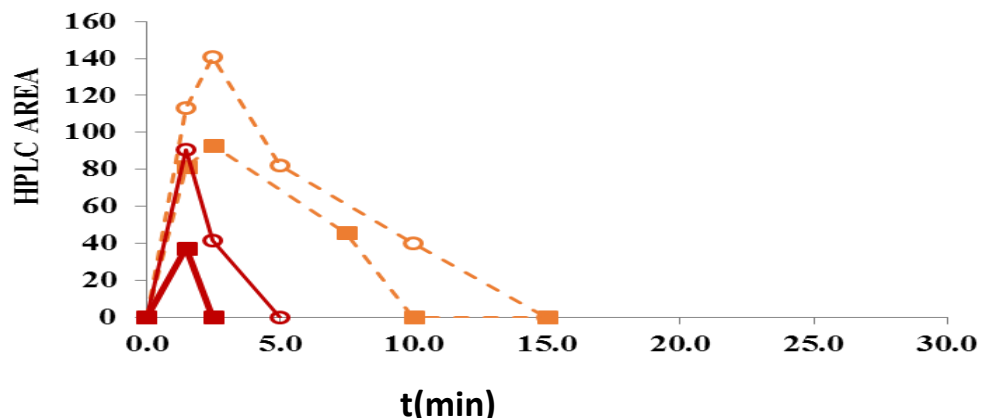


Figura 41: evolución de la degradación del intermedio 1 (■) y del 2 (○) durante un ensayo foto-Fenton, con una concentración de H_2O_2 y hierro de 94,5 y 5 mg/L (línea discontinua) y 378 y 10 mg/L (línea continua)

En la figura anterior vemos como el intermedio 1 desaparece más rápido, con un mínimo de tiempo de 2,5 minutos y un máximo de 5 minutos. Por otro lado, el intermedio 2 desaparece completamente a los 15 minutos con una baja concentración de reactivos Fenton y a los 10 minutos con una concentración elevada.

7. SEGURIDAD Y MEDIOAMBIENTE

En el presente capítulo se tratará tanto la peligrosidad que tiene la manipulación de los reactivos usados como los problemas medioambientales que pueden generar en caso de hacer un mal uso de ellos o de los residuos generados.

Los reactivos usados durante el proyecto han sido:

- H₂SO₄
- Metavanadato amónico
- Metanol
- Ácido clorhídrico para acidificar la mezcla
- Paracetamol
- Acetato de Sodio trihidratado
- Fenantrolina

H₂SO₄

En la manipulación del ácido sulfúrico se tiene que tener presente que:

- Existe riesgo de incendio y explosión en contacto con bases, sustancias combustibles, oxidantes, agentes reductores o agua.
- Es corrosivo en caso de inhalación (dolor de garganta, tos y dificultad respiratoria).
- Corrosivo en contacto con la piel y ojos con síntomas de enrojecimiento, dolor y quemaduras.
- Si se ingiere puede ocasionar dolor abdominal, sensación de quemazón e incluso shock o colapso.

La forma de evitar accidentes es cumpliendo las normas de laboratorio. Por lo tanto, en el momento de usar H₂SO₄, será necesario llevar guantes y/o traje de protección, protección ocular y usar protección respiratoria o ventilación.

El ácido sulfúrico deberá ser almacenado separado de sustancias combustibles y reductoras, oxidantes fuertes, bases fuertes, alimentos y piensos.

No debe ser vertido al medio ya que se trata de una sustancia nociva para los organismos acuáticos.

(Instituto Nacional de Seguridad, Salud y Bienestar en el trabajo, 2018)

Metavanadato amónico

El metavanadato amónico es peligroso en caso de inhalación, sobre todo si se ha calentado y ha generado humos tóxicos, los síntomas son tos y dificultad respiratoria.

En contacto con la piel y ojos, produce enrojecimiento y dolor, y en caso de ingestión puede provocar dolor abdominal, náuseas, vómitos y diarrea.

Estos peligros hacen necesaria la utilización de los elementos básicos de protección, guantes, gafas y no comer ni beber.

Debido a que la sustancia es nociva para el medio acuático, debe ser almacenado en un área sin acceso a desagües o alcantarillado. Además, debe mantenerse en un lugar fresco porque hay riesgo de explosión con envases cerrados expuestos al calor.

(Instituto Nacional de Seguridad, Salud y Bienestar en el trabajo, 2018)

Metanol

Uno de los mayores peligros que presenta el metanol es que el vapor se mezcla bien con el aire formando fácilmente atmósferas explosivas. Además, por evaporación a 20 °C se puede alcanzar una concentración nociva en el aire.

El principal síntoma en caso de inhalación es la sensación de vértigo, somnolencia, náuseas y dolor de cabeza. Para intentar evitarlo, es recomendable la utilización de ventilación o protección respiratoria.

En caso de contacto con piel y ojos se produce un enrojecimiento. Se evitará con el uso de guantes y gafas de protección.

Su almacenamiento deberá ser a prueba de incendio, separado de oxidantes fuertes y alimento. Se tendrá que mantener en un lugar fresco.

(Instituto Nacional de Seguridad, Salud y Bienestar en el trabajo, 2018)

Ácido Clorhídrico

Antes de manipular ácido clorhídrico se tiene que tener presente que se trata de una sustancia que reacciona violentamente con bases y es corrosiva en caso de inhalación (dificultad respiratoria), de contacto con la piel (quemaduras cutáneas graves) y en contacto con los ojos (visión borrosa y quemaduras profundas graves). Además, reacciona violentamente con oxidantes formando gas tóxico de cloro y ataca a muchos metales en presencia de agua formando gas inflamable/explosivo de hidrógeno.

Se deberá almacenar separado de sustancias combustibles y reductoras, oxidantes fuertes, bases fuertes y metales. Se tendrá que mantener en un lugar fresco, seco y bien ventilado.

(Universitat Autònoma de Barcelona, 2018)

Paracetamol

Los principales peligros que alberga el uso de paracetamol son a causa de inhalación que provoca tos y a causa de contacto con los ojos que provocaría enrojecimiento de los mismos.

Debido a que el paracetamol es tóxico para los organismos acuáticos, se deberá almacenar en un área sin acceso a desagües o alcantarillas.

(Instituto Nacional de Seguridad, Salud y Bienestar en el trabajo, 2018)

Acetato de Sodio trihidratado

Según la NFPA ("National Fire Protection Association") el acetato de sodio trihidratado tiene un grado de salud de 1, de inflamabilidad de 1 y de reactividad de 0.

Los efectos peligrosos para la salud son irritaciones leves en la piel en caso de contacto y de trastornos gastro-intestinales por ingestión de grandes cantidades. Para evitarlo, se

recomienda usar guantes y gafas, y en caso de formarse polvo usar equipo respiratorio adecuado.

No se esperan problemas ecológicos si se mantienen las condiciones adecuadas de manejo.

(CTR scientific, 2018)

Fenantrolina

La fenantrolina es tóxica para los humanos en caso de ingestión y muy tóxica para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos, por lo tanto se tiene que evitar su liberación al medio ambiente.

Durante su manipulación se tendrá que asegurar una ventilación adecuada y hacer uso de guantes de protección.

Para proteger el medio ambiente se mantendrá la fenantrolina alejada de los desagües y de las aguas superficiales y subterráneas. (Carl Roth GmbH + Co.KG, 2016)

8. ESTUDIO ECONÓMICO

Hacer un balance económico sobre los proyectos a realizar es esencial para saber la viabilidad del proyecto.

Definiremos movimiento de fondos (cash-flow) a la diferencia entre los ingresos y los costes del proyecto.

$$\text{Movimiento de fondos} = \text{ingresos} - \text{costes} \quad (20)$$

Cabe destacar que este proyecto no se ha hecho con el objetivo de generar ingresos, así que el estudio económico se centrará en los gastos que se han producido durante el tiempo de estudio.

Los costes se han dividido en 4 grandes bloques:

- Costes de material y reactivos
- Costes de agua y energía
- Costes de personal

- Costes de equipamientos

Costes de material y reactivos

En este apartado se detallan los costes asociados a los materiales y reactivos usados durante todo el proyecto.

Tabla 9: coste total de los reactivos usados en el proyecto

| REACTIVOS | CANTIDAD | PRECIO (€) |
|--------------------------------------|----------|--------------|
| Paracetamol | 100 g | 23,8 |
| FeSO ₄ ·7H ₂ O | 500 g | 14,3 |
| Peróxido de hidrógeno 33% | 1L | 20,1 |
| Ácido clorhídrico | 500 mL | 5,5 |
| Metavanadato Amonio | 50 g | 29 |
| Metanol Grade HPLC | 2,5 L | 10,7 |
| TOTAL | | 103,4 |

En la Tabla 10 se detalla el material usado para la realización de los experimentos así como el precio de cada uno.

Tabla 10: coste total del material usado

| MATERIALES | CANTIDAD | PRECIO (€/ud.) | PRECIO (€) |
|-------------------------------|----------|----------------|------------|
| Vaso de precipitados (500 mL) | 3 | 2,1 | 6,3 |
| Vaso de precipitados (100 mL) | 2 | 1,8 | 3,6 |
| Matraz aforado (10 mL) | 14 | 1,9 | 26,6 |
| Matraz aforado (25 mL) | 14 | 1,8 | 25,2 |
| Matraz aforado (1 L) | 3 | 5,8 | 17,4 |
| Matraz aforado (5 L) | 3 | 12,4 | 37,2 |
| Pipeta aforada (2 mL) | 1 | 1,9 | 1,9 |
| Pipeta aforada (5 mL) | 1 | 2,2 | 2,2 |
| Pipeta aforada (10 mL) | 1 | 2,5 | 2,5 |
| Pipeta aforada (25 mL) | 1 | 3,1 | 3,1 |
| Pipeta automática | 2 | 105 | 210 |
| Cubeta de cuarzo | 2 | 70 | 140 |
| Embudo de vidrio grande | 1 | 8,71 | 8,71 |
| Embudo vidrio pequeño | 1 | 2,34 | 2,34 |
| Espátulas | 1 | 1,82 | 1,82 |
| Tubos de ensayo | 20 | 0,8 | 16 |

| | | | |
|----------------------------|--------|-------|-----------------|
| Eppendorf | 200 | 0,1 | 20 |
| Papel aluminio | 1 caja | 2,84 | 2,84 |
| Gradilla | 2 | 5,35 | 10,7 |
| Puntas pipetas automáticas | 1 caja | 4.3 | 4.3 |
| Guantes de látex | 1 caja | 6,7 | 6,7 |
| Pañuelos | 1 caja | 1,05 | 1,05 |
| Parafilm | 1 caja | 33,88 | 33,88 |
| Cronómetro | 1 | 9,1 | 9,1 |
| TOTAL | | | 589,14 € |

Costes de agua y energía

Según Endesa (2018), el precio medio de electricidad en un día laborable se sitúa en los 0,11408 €/kW·h. Los costes de los equipos se detallan a continuación en la Tabla 11.

Tabla 11: coste total de la energía consumida por los equipos

| EQUIPO | POTENCIA (Kw) | HORAS | COSTE (€/Kw·h) | COSTE (€) |
|--------------------|---------------|-------|----------------|-----------|
| TOC | 0,44 | 210 | 0,11408 | 10,54 |
| Espectrofotómetro | 0,25 | 15 | | 0,43 |
| HPLC | 0,2 | 200 | | 4,56 |
| Planta Piloto | 0,3 | 100 | | 3,42 |
| Luz | 0,036 | 80 | | 0,33 |
| Agitador Magnético | 0,06 | 15 | | 0,10 |
| Balanza precisión | 0,006 | 10 | | 0,01 |
| TOTAL | | | | 19,39 € |

El agua usada en este proyecto ha sido de 3 tipos diferentes:

- Agua MiliQ para el HPLC y TOC.
- Agua desionizada para la realización de los experimentos, preparación de reactivos y lavado de material.
- Agua corriente del grifo para la limpieza.

Los detalles tanto del volumen usado de cada tipo de agua, como del coste de cada una, se puede observar en la Tabla 12.

Tabla 12: coste total del agua consumida

| AGUA | VOLUMEN (L) | COSTE (€/L) | COSTE TOTAL |
|--------------|-------------|-------------|--------------|
| MiliQ | 8 | 0,5 | 4 |
| Desionizada | 800 | 0,15 | 120 |
| Corriente | 150 | 0,002 | 0,3 |
| TOTAL | | | 124,3 |

En la Tabla 12, podemos observar como el consumo de agua ha sido muy elevado (958 litros), los cuales han sido mayoritariamente de agua desionizada debido a que tanto los ensayos como parte de la limpieza se ha realizado con este tipo de agua.

Costes de personal

Este proyecto no ha tenido coste alguno en personal al tratarse de un proyecto académico. Sin embargo, este apartado será tratado como si de una empresa se tratase y se evaluará el coste de un director de proyecto y un ingeniero.

Los costes de personal se calculan a partir de la fórmula:

$$\text{Costes de personal (€)} = (\text{RH} \cdot (\text{SBA} + \text{SS}(\text{€/año} \cdot \text{persona}))) / (\text{horas/año}) \quad (21)$$

- RH: recursos humanos asignados al proyecto
- SS: cuota seguridad social 32% del SBA
- SBA: salario bruto anual
- Horas en un año: 1600 h

Hay dos categorías profesionales en el proyecto (director e ingeniero), por lo tanto cada uno pertenecerá a un grupo de cotización diferente.

Tabla 13: cálculo del SBA + SS

| PERSONAL | SBA (€/año) | SS (€/año) | SBA + SS (€/año) |
|-----------|-------------|------------|------------------|
| Director | 35000 | 11200 | 46200 |
| Ingeniero | 21000 | 6720 | 27720 |

Aplicando la ecuación (21) obtenemos el coste total de cada uno de los trabajadores.

Tabla 14: coste total de personal

| PERSONAL | Horas año | RH | SBA + SS (€/año) | Coste(€) |
|--------------|-----------|------|------------------|--------------|
| Director | 1600 | 50 | 46200 | 1444 |
| Ingeniero | 1600 | 1000 | 27720 | 17325 |
| Total | | | | 18769 |

El coste total para la empresa derivado del personal sería de 18769€.

Costes de equipamiento

Para calcular el coste que nos ha supuesto el uso de los equipamientos, se fijará como tiempo de vida útil para los equipamientos en 20 años con un valor residual de 0 €.

Tabla 15: costes de equipamientos

| EQUIPO | PRECIO (€) |
|------------------------|--------------|
| Analizador TOC | 23400 |
| Espectrofotómetro | 9850 |
| Balanza de precisión | 1800 |
| Planta piloto | 9000 |
| Sistema monitorización | 12000 |
| HPLC | 31000 |
| Accesorios HPLC | 300 |
| Agitador magnético | 285 |
| TOTAL | 87635 |

El precio total del equipamiento es de 87635 € en caso que fuera nuevo, debido a que la vida útil es de 20 años, el precio por año es de 4381,75 €/año, en nuestro caso el equipamiento se ha usado aproximadamente 4 meses, así que el precio de los equipamiento será de 1460,58 €.

Coste total

Una vez se han calculado los costes por bloques, ya se puede calcular el coste total del proyecto.

| | COSTE (€) |
|----------------------|-----------|
| Material y reactivos | 692,54 |

| | |
|----------------|--------------|
| | |
| Agua y energía | 143,69 |
| Personal | 18769 |
| Equipamientos | 4381,75 |
| TOTAL | 23987 |

El coste total del proyecto es de 23987€.

9. CONCLUSIONES

Llegados al final del proyecto es hora de extraer las conclusiones pertinentes sobre el trabajo hecho.

- Los procesos Fenton y foto-Fenton degradan el paracetamol.
 - La ausencia de uno de los reactivos de los procesos Fenton impide la degradación del contaminante al no llevarse a cabo la reacción.
 - Se confirma que la degradación de paracetamol es más rápida cuando hay radiación UV presente (foto-Fenton).
- Una correcta dosificación del H_2O_2 mejora la eficiencia de la degradación de materia orgánica.
 - Es necesaria una adición puntual al inicio del experimento para que empiece la reacción.
 - La dosificación en los primeros minutos tiene que ser con un caudal elevado para evitar que la concentración de H_2O_2 disminuya hasta un valor cercano a cero. Un caudal de 1 mL/min de H_2O_2 durante los primeros 5 minutos ha sido suficiente en los casos estudiados.

- Existe una relación entre el oxígeno disuelto y la degradación de materia orgánica
 - No se han podido establecer los valores que indiquen si es necesario adicionar, dejar de adicionar o detener el experimento. Sin embargo, se ha encontrado que existe una relación entre ellos y por lo tanto puede ser estudiado para una futura automatización o monitorización.
- No se ha podido establecer una relación entre el potencial rédox y la degradación del TOC.
 - Las curvas del potencial rédox son particulares para cada ensayo, sin embargo, sería necesario un estudio más exhaustivo para determinar la influencia de la curva de potencial rédox con la degradación de materia orgánica.

10. PROPUESTAS DE MEJORA

El tiempo disponible para la realización de este proyecto ha marcado su alcance. A continuación se proponen algunas ideas para la continuación o ampliación de este trabajo.

- Configurar el operador SCADA para que permita modificar la rectas de dosificación durante el ensayo.
- Establecer los límites para empezar o detener la adición de H₂O₂.
- Confeccionar un programa que active o desactive la adición de H₂O₂ en función del valor del oxígeno disuelto o el potencial rédox.
- Hacer un estudio más exhaustivo para encontrar la relación entre el potencial rédox y el TOC.
- Terminar el estudio de los intermedios.

11. BIBLIOGRAFÍA

- Barndok, H. (2016). *Advanced oxidation processes for the treatment of industrial wastewaters containing 1,4-dioxane*.
- Cabrera Reina, A., Santos-Juanes Jordá, L., García Sánchez, J., Casa López, J., & Sánchez Pérez, J. (2012). Modelling photo-Fenton process for organic matter mineralization, hydrogen peroxide consumption and dissolved oxygen evolution. *Elsevier*.
- Carl Roth GmbH + Co.KG. (2016). *Ficha de datos de seguridad 1,10-fenanolina*. Obtenido de https://www.carlroth.com/downloads/sdb/es/K/SDB_KK21_ES_ES.pdf
- Centro de Información Toxicológica de Veracruz. (2018). *Secretaría de Salud de Veracruz*. Obtenido de <https://www.ssaver.gob.mx/citver/files/2014/03/Intoxicaci%C3%B3n-por-Paracetamol.pdf>
- Chiva Vicent, S., Berlanga Clavijo, J., Martínez Cuenca, R., & Climent Agustina, J. (2017). *Procesos de oxidación avanzada en el ciclo integral del agua*.
- CTR scientific. (2018). *Hoja de datos de seguridad acetato de sodio trihidratado*. Obtenido de <https://www.ctr.com.mx/pdfcert/Acetato%20de%20Sodio%20Trihidratado.pdf>
- DOGC. (2 de Mayo de 2018). *Diari Oficial de la Generalitat de Catalunya*. Obtenido de Decret 130/2003, de 13 de maig, per qual s'aprova el Reglament dels serveis públics de sanejament: http://dogc.gencat.cat/ca/pdogc_canals_interns/pdogc_resultats_fitxa/?documentId=322238&language=ca_ES&action=fitxa
- Ege, S. (2000). Química orgánica. Estructura y reactividad. Reverté, S.A.
- Endesa. (2018). *Precio de la electricidad a tiempo real para tarifas PVPC*. Obtenido de <https://www.endesaclientes.com/precio-luz-pvpc.html?d=Any>
- Instituto Nacional de Seguridad, Salud y Bienestar en el trabajo. (2018). Obtenido de <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/301a400/nspn0362.pdf>
- Instituto Nacional de Seguridad, Salud y Bienestar en el trabajo. (2018). Obtenido de <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/1301a1400/nspn1330.pdf>
- Instituto Nacional de Seguridad, Salud y Bienestar en el trabajo. (2018). Obtenido de <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0057.pdf>

- Instituto Nacional de Seguridad, Salud y Bienestar en el trabajo. (2018). Obtenido de <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/1511a1526/1522.pdf>
- Instituto Nacional de Seguridad, Salud y Bienestar en el trabajo. (2018). *Ficha Internacional de Seguridad Química: Ácido Sulfúrico*. Obtenido de <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/301a400/nspn0362.pdf>
- Instituto Nacional de Seguridad, Salud y Bienestar en el trabajo. (2018). *Ficha Internacional de Seguridad Química: Metanol*. Obtenido de <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0057.pdf>
- Instituto Nacional de Seguridad, Salud y Bienestar en el trabajo. (2018). *Ficha Internacional de Seguridad Química: Óxido de Amonio y Vanadio*. Obtenido de <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/1511a1526/1522.pdf>
- Instituto Nacional de Seguridad, Salud y Bienestar en el trabajo. (2018). *Ficha Internacional de Seguridad Química: Paracetamol*. Obtenido de <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/1301a1400/nspn1330.pdf>
- International Organization for Standardization. (2017). *Determinación de Fe-total. Método Colorimétrico (510 nm)*. Obtenido de <https://www.iso.org/standard/12630.html>
- Mancipe, L., Fernández A., D., & Fernández A., D. (2010). Intoxicación por acetaminofén.
- Morrison, J., Morikawa, M., Murphy, M., & Schulte, P. (2009). *Water scarcity and climate change: growing risks for businesses and investors*. Obtenido de Pacific Institute: http://www.pacinst.org/wp-content/uploads/2013/02/full_report20.pdf
- Nogueira, R., Oliveira, M. C., & Paterlini, W. C. (2005). Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate.
- Ortega, E. (2012). *Estudi de la degradació de paracetamol mitjançant el procés Foto-Fenton*.
- Pérez-Moya, M., Graells, M., Castells, G., Amigó, J., Ortega, E., Buhigas, G., . . . Mansilla, H. (2010). Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process.
- Pignatello, J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry.
- Rozas, O., Contreras, D., Mondaca, M., Pérez-Moya, M., & Mansilla, H. (2010). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions.

- Santos-Juanes, L., García Sánchez, J., Casas López, J., Oller, I., Malato, S., & Sánchez Pérez, J. (2011). Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process. *Elsevier*.
- Sanz, J. (2015). *Aplicació del procés Foto-Fenton al tractament de contaminants emergents en planta pilot*.
- Serveis Científics i Tècnics de ICRA. (2017). *Institut Català de Recerca de l'Aigua*. Obtenido de http://www.icra.cat/files/equipament/SCT-UAQ%2005_2.pdf
- Shiklomanov, I. (2002). *UN Environment*. Obtenido de <http://staging.unep.org/dewa/assessments/ecosystems/water/vitalwater/09-wateruse-sector.htm>
- Simunovic, M., Kusic, H., Koprivanac, N., & Loncaric Bozic, A. (2011). Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process: Part II. The development of mechanistic model. *Chemical Engineering Journal*, 173:280-289.
- Universitat Autònoma de Barcelona. (2018). Obtenido de <http://sct.uab.cat/l-amb-controlat/sites/sct.uab.cat.l-amb-controlat/files/HCl.pdf>
- Universitat Autònoma de Barcelona. (2018). *Ficha Internacional de Seguridad Química: Cloruro de Hidrógeno*. Obtenido de <http://sct.uab.cat/l-amb-controlat/sites/sct.uab.cat.l-amb-controlat/files/HCl.pdf>
- VADEMECUM. (2014). *Instituto Químico Biológico*. Obtenido de <http://www.iqb.es/cbasicas/farma/farma04/p006.htm>
- Yamal-Turbay, E., Jaén, E., Graells, M., & Pérez-Moya, M. (2013). Enhanced photo-Fenton process for tetracycline degradation using efficient hydrogen peroxide dosage.
- Yamal-Turbay, E., Ortega, E., Conte, L., Graells, M., Mansilla, H., Alfano, O., & Pérez-Moya, M. (2014). Photonic efficiency of the photodegradation of paracetamol in water by the photo-Fenton process.

12. APÉNDICE

A. Resultados

Plantilla de resultados de ensayos

| Proyecto | Código Experimento | Fecha | Hora inicio | Hora fin | Volumen [L] | ppm Fe ²⁺ [mg/L] | ppm Fe ²⁺ [mmol/L] | ppm cont. [mg/L] | ppm cont. [mmol/L] | ppm H ₂ O ₂ [mg/L] | ppm H ₂ O ₂ [mmol/L] | %Inici al H ₂ O ₂ | Tiempo adición H ₂ O ₂ (min) | Luz [S/N] | Seleccionar luz e indicar potencia (W) | | Indicar rectas calibrado TC y IC | | Responsable |
|----------|--------------------|-------|-------------|----------|-------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------|--|--|---|--|-----------|--|--------|----------------------------------|-----------|----------------------|
| | | | | | | | | | | | | | | | Tubular | Vidrio | RECTAS TC | RECTAS IC | |
| PCT | | | | | 15 | 7,5 | | 40 | | | | | | | | X | | | Ricard Bellés Canals |

| t (min) | TC (ppm) | IC (ppm) | TOC (ppm) | NORMALIZE D TOC | Abs (H ₂ O ₂) | mL muestra (H ₂ O ₂) | ppm H ₂ O ₂ | HPLC (AREA) dilución con MeOH | %LC (ARE | PCT (mg/L) | Abs (Fe ²⁺) | mL muestra | mL BUFFER | mL FENANTROLINA | ppm Fe ²⁺ | ppm Fe ²⁺ | Abs (Fe _{tot}) | mL muestr ra | ppm Fe _{tot} | ppm Fe _{tot} | ppm Fe ³⁺ | ppm Fe ³⁺ |
|---------|----------|----------|-----------|-----------------|--------------------------------------|---|-----------------------------------|-------------------------------|----------|------------|-------------------------|------------|-----------|-----------------|----------------------|----------------------|--------------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 25 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 30 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 35 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 40 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 45 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 50 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 55 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 60 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 65 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 70 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 75 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 80 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 85 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 90 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 105 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 120 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 135 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 150 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 165 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 180 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | | |
|--|-----------|----|
| COMPROBACIONES INICIALES | | OK |
| TOC inicial teórico | 25,40 | |
| TOC inicial | | |
| %DIFERENCIA ENTRE TOC TEÓRICO Y INICIAL | 100,0000 | |
| COMPROBACIÓN TOC INICIAL | | |
| TOC inicial teórico / 2 ^{OPTATIVO} | 12,70 | |
| TOC inicial / 2 ^{OPTATIVO} | | |
| pH inicial | | |
| Retirar solución tampón | | |
| Viales preparados | | |
| Matraces preparados (H ₂ O ₂) | | |
| Comprobación visual limpieza reactor | | |
| Agua utilizada | Destilada | |
| TOC del agua | | |
| Caudal q-001 (L/min) | 12 | |
| Absorbancia patrón 60ppm H ₂ O ₂ ^{OPTATIVO} | | |
| Absorbancia teórica 60ppm | 0,536 | |
| Absorbancia patrón 90ppm H ₂ O ₂ ^{OPTATIVO} | | |
| Absorbancia teórica 90ppm | 1,056 | |

| | |
|---|--------|
| CALCULOS | |
| Masa de Fe ₂ SO ₄ ·7H ₂ O(g) | 0,5601 |
| Masa de contaminante (g) | 0,6122 |
| Volumen total de peróxido (mL) | 0,0000 |
| Volumen inicial de peróxido (mL) | 0,0000 |
| Volumen a añadir en tiempo (mL) | 0,0000 |

| | | |
|-----------------------|--|------|
| CONDICIONES INICIALES | | |
| pH inicial | | |
| inicial | | °C |
| Conductividad inicial | | mS |
| ORP | | |
| Oxygeno disuelto | | mg/L |
| destilada | | mg/L |
| destilada | | mg/L |
| added to | | mL |
| adjustement | | |

| | |
|---------------|--|
| OBSERVACIONES | |
| | |
| | |
| | |

Figura A 1: plantilla de datos para ensayos

Calibraciones

Tabla A. 1: comparación entre el TOC teórico y el experimental

| PATRON | PCT (mg/L) | TOC TEORICO (mg/L) | TC (mg/L) | IC (mg/L) | TOC (mg/L) | Diferencia TOC | % error |
|--------|------------|--------------------|-----------|-----------|------------|----------------|---------|
| 1 | 50 | 32,400 | 32,09 | 0,103 | 31,987 | 0,413 | 1,28 |
| 2 | 40 | 25,920 | 25,72 | 0,14 | 25,581 | 0,339 | 1,31 |
| 3 | 30 | 19,440 | 19,30 | 0,11 | 19,188 | 0,252 | 1,30 |
| 4 | 25 | 16,200 | 15,87 | 0,10 | 15,769 | 0,431 | 2,66 |
| 5 | 20 | 12,960 | 11,77 | 0,06 | 11,711 | 1,249 | 9,64 |
| 6 | 10 | 6,480 | 6,62 | 0,05 | 6,570 | 0,090 | 1,39 |
| 7 | 5 | 3,240 | 3,91 | 0,03 | 3,880 | 0,640 | 19,75 |

Tabla A. 2: resultados obtenidos por el espectrofotómetro Agilent 8453 a diferentes concentraciones de H_2O_2

| PATRÓN | H_2O_2 (mg/L) | ABSORBANCIA | | | Media | Media (S1) | Media (S2) | Media (S3) | Media |
|--------|-----------------|-------------|---------|---------|-------|------------|------------|------------|-------|
| | | S1 | S2 | S3 | | | | | |
| 1 | 33 | 0,28080 | 0,28095 | 0,28131 | 0,281 | 0,281 | 0,282 | 0,282 | 0,282 |
| 2 | 66 | 0,56704 | 0,56730 | 0,56770 | 0,567 | 0,568 | 0,568 | 0,568 | 0,568 |
| 3 | 99 | 0,83007 | 0,82990 | 0,83057 | 0,830 | 0,831 | 0,832 | 0,832 | 0,832 |
| 4 | 132 | 1,06720 | 1,06730 | 1,0689 | 1,068 | 1,081 | 1,081 | 1,081 | 1,081 |
| 5 | 165 | 1,23370 | 1,23130 | 1,23100 | 1,232 | 1,242 | 1,242 | 1,240 | 1,241 |
| 1 | 33 | 0,28047 | 0,28046 | 0,28084 | 0,281 | | | | |
| 2 | 66 | 0,56805 | 0,56841 | 0,56825 | 0,568 | | | | |
| 3 | 99 | 0,83172 | 0,83208 | 0,83200 | 0,832 | | | | |
| 4 | 132 | 1,08610 | 1,08602 | 1,0857 | 1,086 | | | | |
| 5 | 165 | 1,24650 | 1,24780 | 1,24530 | 1,247 | | | | |
| 1 | 33 | 0,28224 | 0,28312 | 0,28340 | 0,283 | | | | |
| 2 | 66 | 0,56827 | 0,56886 | 0,56880 | 0,569 | | | | |
| 3 | 99 | 0,83243 | 0,83403 | 0,83273 | 0,833 | | | | |
| 4 | 132 | 1,08990 | 1,08990 | 1,0892 | 1,090 | | | | |
| 5 | 165 | 1,24580 | 1,24570 | 1,24430 | 1,245 | | | | |

Tabla A. 3: absorbancia obtenida por el espectrofotómetro Perkin Elmer a diferentes concentraciones de H_2O_2

| PATRÓN | H_2O_2 (mg/L) | ABSORBANCIA | | | Media | Media (S1) | Media (S2) | Media (S3) | Media |
|--------|-----------------|-------------|---------|---------|-------|------------|------------|------------|-------|
| | | S1 | S2 | S3 | | | | | |
| 1 | 33 | 0,26500 | 0,26500 | 0,26500 | 0,265 | 0,271 | 0,270 | 0,270 | 0,271 |
| 2 | 66 | 0,53700 | 0,53700 | 0,53700 | 0,537 | 0,543 | 0,543 | 0,543 | 0,543 |
| 3 | 99 | 0,78800 | 0,78800 | 0,78800 | 0,788 | 0,794 | 0,794 | 0,794 | 0,794 |
| 4 | 132 | 1,02300 | 1,02200 | 1,02200 | 1,022 | 1,032 | 1,032 | 1,031 | 1,032 |
| 5 | 165 | 1,17700 | 1,17500 | 1,17400 | 1,175 | 1,177 | 1,176 | 1,176 | 1,176 |
| 1 | 33 | 0,27400 | 0,27400 | 0,27400 | 0,274 | | | | |
| 2 | 66 | 0,54700 | 0,54700 | 0,54800 | 0,547 | | | | |
| 3 | 99 | 0,79800 | 0,79800 | 0,79800 | 0,798 | | | | |
| 4 | 132 | 1,03600 | 1,03600 | 1,03500 | 1,036 | | | | |
| 5 | 165 | 1,17800 | 1,17700 | 1,17600 | 1,177 | | | | |
| 1 | 33 | 0,27400 | 0,27200 | 0,27200 | 0,273 | | | | |
| 2 | 66 | 0,54500 | 0,54500 | 0,54500 | 0,545 | | | | |
| 3 | 99 | 0,79600 | 0,79700 | 0,79700 | 0,797 | | | | |
| 4 | 132 | 1,03700 | 1,03700 | 1,03600 | 1,037 | | | | |
| 5 | 165 | 1,17700 | 1,17700 | 1,17700 | 1,177 | | | | |

Tabla A. 4: absorbancia obtenida por el espectrofotómetro Hitachi U-2001 a diferentes concentraciones de H_2O_2

| PATRÓN | H_2O_2 (mg/L) | ABSORBANCIA | | | Media | Media | Media | Media | Media |
|--------|-----------------|-------------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | S1 | S2 | S3 | | | | | |
| 1 | 33 | 0,22000 | 0,21900 | 0,22100 | 0,220 | 0,224 | 0,224 | 0,225 | 0,224 |
| 2 | 66 | 0,41600 | 0,41800 | 0,41500 | 0,416 | 0,424 | 0,424 | 0,424 | 0,424 |
| 3 | 99 | 0,57300 | 0,57300 | 0,57300 | 0,573 | 0,583 | 0,583 | 0,583 | 0,583 |
| 4 | 132 | 0,68500 | 0,69300 | 0,68800 | 0,587 | 0,660 | 0,661 | 0,661 | 0,661 |
| 5 | 165 | 0,74000 | 0,73700 | 0,73900 | 0,739 | 0,739 | 0,738 | 0,739 | 0,739 |
| 1 | 33 | 0,22200 | 0,22100 | 0,22100 | 0,221 | | | | |
| 2 | 66 | 0,42900 | 0,42800 | 0,42800 | 0,428 | | | | |
| 3 | 99 | 0,58800 | 0,58800 | 0,58800 | 0,588 | | | | |
| 4 | 132 | 0,69700 | 0,69800 | 0,69800 | 0,698 | | | | |
| 5 | 165 | 0,73900 | 0,73900 | 0,74000 | 0,739 | | | | |
| 1 | 33 | 0,23100 | 0,23200 | 0,23200 | 0,232 | | | | |
| 2 | 66 | 0,42800 | 0,42700 | 0,42800 | 0,428 | | | | |
| 3 | 99 | 0,58700 | 0,58800 | 0,58700 | 0,587 | | | | |
| 4 | 132 | 0,69600 | 0,69700 | 0,69700 | 0,697 | | | | |
| 5 | 165 | 0,73900 | 0,73800 | 0,73900 | 0,739 | | | | |

Tabla A. 5: absorbancia obtenida por el espectrofotómetro Agilent 8453 a diferentes concentraciones de Fe^{2+}

| PATRÓN | Fe^{2+} (mg/L) | ABSORBANCIA | | | Media |
|--------|------------------|-------------|-------|-------|-------|
| | | S1 | S2 | S3 | |
| 1 | 0,5 | 0,059 | 0,059 | 0,059 | 0,059 |
| 2 | 2,5 | 0,331 | 0,332 | 0,334 | 0,332 |
| 3 | 5 | 0,770 | 0,772 | 0,771 | 0,771 |
| 4 | 7,5 | 1,108 | 1,109 | 1,109 | 1,108 |
| 5 | 10 | 1,380 | 1,381 | 1,380 | 1,380 |
| 6 | 12,5 | 1,854 | 1,855 | 1,847 | 1,852 |

Tabla A. 6: área de las soluciones patrón obtenida en el HPLC

| PATRON | PCT (mg/L) | ÁREA |
|--------|------------|---------|
| 1 | 50 | 10415,8 |
| 2 | 40 | 8415,3 |
| 3 | 30 | 6298,9 |
| 4 | 20 | 4162,8 |
| 5 | 10 | 2032,4 |
| 6 | 5 | 1023,6 |
| 7 | 2,5 | 528,1 |
| 8 | 0,5 | 105,5 |
| 9 | 0 | 0 |

13. ANEXO

Procedimiento Normalizado de Trabajo (PNT)